



**You have downloaded a document from  
RE-BUS  
repository of the University of Silesia in Katowice**

**Title:** Badanie przejścia między fazami smektycznymi SmA\* - SmC\* w ferroelektrycznych ciekłych kryształach z trójfenylowym mezogenem

**Author:** Ewa Hylewska

**Citation style:** Hylewska Ewa. (2012). Badanie przejścia między fazami smektycznymi SmA\* - SmC\* w ferroelektrycznych ciekłych kryształach z trójfenylowym mezogenem. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersytet ŚLĄSKI  
W KATOWICACH



Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego

**INSTYTUT FIZYKI  
WYDZIAŁ MATEMATYKI FIZYKI I CHEMII  
UNIwersytet Śląski**

**Ewa Hylewska**

**BADANIE PRZEJŚCIA MIĘDZY FAZAMI SMEKTYCZNYMI  
SMA\* - SMC\* W FERROELEKTRYCZNYCH CIEKŁYCH  
KRYSZTAŁACH Z TRÓJFENYLOWYM MEZOGENEM**

**ROZPRAWA DOKTORSKA**

**Promotor:  
Prof. dr hab. Antoni Kocot**

**Katowice 2012**



*“This approach to the problem has the advantage that it appears to work,  
whereas the other one did not”*

Adrian de Vries

*Składam serdeczne podziękowania Panu Profesorowi Antoniemu Kocotowi za pomoc w pracy doświadczalnej, wszystkie wskazówki metodyczne i merytoryczne. Jednocześnie składam podziękowania kolegom Mateuszowi Dulskiemu i Kacprowi Drużbickiemu za cenną pomoc w pracy doświadczalnej, a także za wsparcie.*

*Praca powstała przy wsparciu finansowym Narodowego Centrum Nauki - grant 2011/03/B/ST3/03369.*

## SPIS TREŚCI

Historia ciekłych kryształów - od odkrycia do pierwszych zastosowań .....	6
Założenia i cele pracy .....	6
Wykaz oznaczeń i skrótów stosowanych w pracy.....	9
1. Ciekłe kryształy -krótka charakterystyka .....	11
1.1 Charakterystyka faz smektycznych .....	13
1.2 Charakterystyka przejścia fazowego $SmA^*$ - $SmC^*$ .....	17
1.3 Chiralność molekuł oraz zjawisko ferroelektryczności .....	19
1.4 Ferroelektryczne, ferielektryczne i antyferroelektryczne ciekłe kryształy .....	22
1.4.1. Wybrane modele teoretyczne ferroelektrycznych i antyferroelektrycznych faz ciekłokrystalicznych .....	24
1.4.2. Model Landau'a.....	25
1.5 Właściwościdielektryczne ciekłych kryształów .....	29
1.6 Dynamika procesów relaksacyjnych w ciekłych kryształach.....	33
1.7 Odwrotny efekt piezoelektryczny .....	35
2. Techniki badawcze .....	36
2.1 Spektroskopia środkowej podczerwieni. Reguły wyboru .....	36
2.1.1. Absorbancja a parametry porządku .....	39
2.2 Metody elektrooptyczne .....	41
2.2.1 Metoda pomiaru dwójłomności optycznej .....	41
2.2.2 Metoda optyczna wyznaczania kąta pochylenia molekuł w fazie $SmC^*$ .....	42
2.2.3 Pomiar polaryzacji spontanicznej .....	44
2.3 Spektroskopia dielektryczna w zakresie niskich częstotliwości - badania procesów dynamicznych .....	47
3. Metodyka badań .....	49
3.1 Wstępna charakterystyka badanych w pracy związków ciekłokrystalicznych.....	49
3.2 Opis przygotowania komórki pomiarowej .....	53
4. Wyniki badań i ich analiza .....	56
4.1 Pomiary absorpcji podczerwieni. Analiza widm podczerwonych.....	56
4.1.1. Dopasowania poszczególnych pasm .....	58
4.1.2 Wyznaczanie parametrów porządku.....	62
4.1.3 Zmiany grubości warstw smektycznych w przejściu $SmA^*$ – $SmC^*$ .....	63
4.2 Rentgenowskie pomiary grubości warstw smektycznych .....	67
4.3 Badania elektrooptyczne.....	73
4.3.1. Obserwacja tekstur badanych związków .....	73
4.3.2. Wyniki pomiarów dwójłomności optycznej.....	78
4.3.3. Wyniki pomiarów polaryzacji spontanicznej .....	85
4.3.4. Optyczny pomiar kąta pochylenia oraz wyznaczenie kąta pochylenia molekuł w warstwie.....	88
4.3.5 Odwrotny efekt piezoelektryczny.....	92
4.3.6. Analiza zależności polaryzacji spontanicznej jako funkcji kąta pochylenia molekuł .....	93
4.3.7 Polaryzacja spontaniczna jako efekt dwuosowości molekuł .....	97
4.4 Wyniki pomiarów relaksacji dielektrycznej .....	99
4.4.1 Interpretacja procesów dynamicznych .....	102
4.4.2 Relaksacja dielektryczna próbek badanego szeregu.....	104
4.5 Wyniki pomiarów skoku helisy w fazach ferroelektrycznych.....	110
4.6 Parametry rozwinięcia gęstości energii swobodnej .....	111

5. Podsumowanie najważniejszych wyników badań ujętych w pracy.....	115
Spis rysunków i tabel .....	118
Bibliografia .....	122

# HISTORIA CIEKŁYCH KRYSZTAŁÓW - OD ODKRYCIA DO PIERWSZYCH ZASTOSOWAŃ

## ZAŁOŻENIA I CELE PRACY

Ciekłe kryształy stanowią pośredni stan materii. Stan, któremu brakuje trójwymiarowego uporządkowania charakterystycznego dla kryształów, a regularna budowa sieci krystalicznej sprowadza się tylko do pewnych obszarów, które względem siebie przesuwają się jak elementy cieczy. Taka budowa i związane z nią cechy cieczy, czyli brak sztywnej sieci krystalicznej powoduje brak sprężystości kształtu i jego płynność. Faza ciekłokrystaliczna posiada unikalne właściwości elektryczne, optyczne oraz wykazuje uporządkowanie dwuwymiarowe. Jest stanem, który łączy właściwości cieczy i ciała krystalicznego. Charakteryzuje się zwykle znaczną lepkością, w pewnym stopniu posiada strukturalne właściwości ciał stałych, wykazując anizotropię właściwości fizycznych. Wystarczy jedynie nieduża zmiana pola elektrycznego lub temperatury, a struktura ulega zmianie. Zmiana ta wpływa na rozchodzenie się światła w ciekłym kryształ. Zjawisko to wykorzystano w wyświetlaczach ciekłokrystalicznych używanych między innymi w kalkulatorach, zegarkach i monitorach. Inny rodzaj ciekłych kryształów, zmieniających kolor pod wpływem temperatury, wykorzystywany jest w termometrach mających postać cienkich jak papier, giętkich pasków.

Dotychczasowe osiągnięcia nie kończą historii ciekłych kryształów, a substancje wytwarzane, opisane i przebadane nie stanowią jednego z wielu tzw. zamkniętych tematów naukowych. Pierwsze praktyczne zastosowania ciekłych kryształów miały miejsce w latach sześćdziesiątych XX wieku, kiedy Amerykanin James L. Ferguson stwierdził, iż substancje te można zastosować jako wskaźniki temperatury, zaś George Heilmeyer z Princeton odkrył, że działanie pola elektrycznego powoduje zmianę konformacji przestrzennej cząsteczek, co wpływa na zmianę właściwości przepuszczania światła, a po ustaniu działania pola zostaje przywrócony pierwotny układ przestrzenny. W roku 1964 Heilmeyer doprowadził do stworzenia pierwszego ciekłokrystalicznego wyświetlacza LCD opartego na dynamicznym trybie rozpraszania (*dynamic scattering mode*). Jego publikacje z roku 1968 można uznać za początek technicznego zastosowania ciekłych kryształów. Do dziś najpowszechniejsze jest zastosowanie ciekłych kryształów we wszelkiego rodzaju wyświetlaczach. Dzięki zmieszaniu ich z barwnikami, które zależnie od orientacji cząsteczek absorbują światło o różnych długościach fali, możliwe stało się uzyskanie barwnego obrazu. Dzięki temu powszechne



stało się wykorzystanie ciekłych kryształów w telewizorach, co umożliwiło ich miniaturyzację i otrzymanie płaskich ekranów. W roku 1971 firma Sharp wprowadziła kalkulator, w którym zastosowano matrycę TN (*Twisted Nematic*). Osiem lat później japońska firma Matsushita wprowadziła pierwszy kolorowy ekran ciekłokrystaliczny, a w roku 1983 powstał pierwszy przenośny komputer wykorzystujący ekran ciekłokrystaliczny. Ciekłe kryształy mogą być także stosowane w pamięciach masowych do komputerów, jako indykatory temperatury zmieniające kolor przy ściśle określonej temperaturze oraz jako dodatki do farb i emulsji, zmieniających kolor pod wpływem temperatury – są one stosowane jako przyciemniacze szyb samochodowych; farby, którymi pokrywa się zabawki zmieniające barwę w trakcie kąpieli oraz do tworzenia termogramów ciał chorych osób. Dziś termotropowe ciekłe kryształy stanowią istotną część naszego codziennego życia. Korzystamy z telefonów komórkowych, aparatów cyfrowych, wyświetlaczy ciekłokrystalicznych a udział dużego ekranu LCD cały czas gwałtownie rośnie na rynku telewizyjnym. Urządzenia te stały się standardowym wyposażeniem w ciągu kilku lat.

Połączenie szybkiego optycznego przełączania sygnału oraz liniowej skali szarości sprawia, że materiały ciekłokrystaliczne z odwrotnym efektem piezoelektrycznym (ELCs) stały się niezwykle atrakcyjne dla szerokiej gamy zastosowań. Zaletą badanych materiałów jest ekstremalnie niski pobór mocy urządzeń ELC. Wyniki badań mogą być użyteczne dla gospodarki, ponieważ powstaje nowa dziedzina operacji logicznych, dotycząca głównie komputerów optycznych, w których urządzenia ciekłokrystaliczne będą odgrywać coraz ważniejszą rolę.

Celem niniejszej pracy było przedstawienie wyników badań właściwości fizycznych ferroferroelektrycznych (FLC) i antyferroelektrycznych (AFLC) ciekłych kryształów. Od innych związków z grupy AFLC czy FLC odróżniają się one tym, iż posiadają przejście fazowe typu de Vries oraz duży kąt pochylenia bliski  $45^\circ$ . Badane związki mają zbliżoną budowę molekularną. Mezogen molekuly stanowi sztywny trójpierścieniowy rdzeń ze zmienną ilością podstawników fluorowych. Pojedyncza molekula posiada elastyczne łańcuchy na obu końcach. Jeden z alkilowych łańcuchów posiada podstawione atomy fluoru. Takie podstawienie pozwala nie tylko na dokonanie oceny wpływu długości łańcucha alkilowego na dynamikę molekuł ale również na określenie szeregu parametrów opisujących i charakteryzujących anizotropowe właściwości fizyczne LC. W tym celu prowadzono badania z zastosowaniem statycznych i dynamicznych metod elektrooptycznych.

W poszukiwaniu istotnych informacji na temat natury zjawisk zachodzących w pochyłonych fazach smektycznych ciekłych kryształów, posiadających fazę typu de Vries, zmierzono dwójłomność, zbadano uporządkowanie orientacyjne metodą spektroskopii podczerwieni i dynamikę molekuł metodą spektroskopii dielektrycznej, wyznaczono kąt pochylenia molekuł metodą elektrooptyczną oraz dokonano pomiaru polaryzacji spontanicznej. Na podstawie wyników pomiarów określono diagramy fazowe, zidentyfikowano fazy, uzyskano cenne informacje na temat charakteru przejść fazowych oraz wyznaczono anizotropowe właściwości statyczne. Dodatkowa identyfikacja faz została przeprowadzona za pomocą obserwacji tekstur przy użyciu optycznego mikroskopu polaryzacyjnego. Podczas pomiarów szczególną uwagę poświęcono studiowaniu dynamicznych charakterystyk modów kolektywnych w spektrach dielektrycznych. Przeprowadzona została analiza porównawcza. Celem było również dostarczenie doświadczalnych argumentów, które mogłyby być użyteczne w zweryfikowaniu hipotezy o istnieniu fazy typu de Vries lub o jej braku. Ze szczególną uwagą i precyzją prowadzone były badania w pobliżu przejść fazowych, zwracano szczególną uwagę na pojawiające się tam fazy i efekty z nimi związane. Przeprowadzone badania pozwoliły nie tylko określić interesujące z technologicznego punktu widzenia właściwości elektrooptyczne próbek, ale dostarczyły istotnych informacji na temat natury zjawisk zachodzących w smektycznych fazach pochyłonych ciekłych kryształów.

Praca składa się z pięciu rozdziałów. Pierwszy rozdział ma na celu wprowadzenie podstawowych pojęć dotyczących ciekłych kryształów. Zawiera krótką charakterystykę faz smektycznych oraz opis właściwości ferroelektrycznych wynikających z chiralności związku i właściwości dielektrycznych. Drugi opisuje eksperymentalne metody badawcze stosowane w pracy oraz charakterystykę aparatury pomiarowej, trzeci charakteryzuje materiały wybrane do pracy i prezentuje opis przygotowania próbki do badań, czwarty przedstawia uzyskane wyniki badań oraz analizę otrzymanych wyników, a piąty, ostatni rozdział, zawiera wnioski z przeprowadzonych eksperymentów. Rozdział pierwszy został poprzedzony wykazem skrótów i oznaczeń stosowanych w pracy, a po ostatnim rozdziale umieszczono spis rysunków i tabel zamieszczonych w pracy.

Wszystkie badania zostały przeprowadzone w Zakładzie Biofizyki i Fizyki Molekularnej Instytutu Fizyki im. A. Chelkowskiego UŚ w Katowicach.

## WYKAZ OZNACZEŃ I SKRÓTÓW STOSOWANYCH W PRACY

$A$  – absorbancja

AFLC - (ang. *antiferroelectric liquid crystals*) antyferroelektryczne ciekłe kryształy

ANNNI model - (ang. *Axial Next-Nearest Neighbour*)

BP (ang. *blue phase*) fazy niebieskie

$d$  - moment dipolowy

$d$  – grubość warstwy smektycznej

DFT (ang. *Density Functional Theory*)-modelowanie molekularne

DTGS (ang. *Deuterated Tri-Glycine Sulfate*) detektor podczerwieni chłodzony ogniwami Peltiera

ELC - odwrotny efekt piezoelektryczny

FLC - (ang. *ferroelectric liquid crystals*) - ferroelektryczne ciekłe kryształy

FT-IR – spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera

$\varphi$  – kąt między rzutem direktora na płaszczyznę warstwy a wybraną współrzędną leżącą w płaszczyźnie warstwy

ILCS (ang. *International Liquid Crystal Society*)

IR spektroskopia (z ang. *infrared spectroscopy*) spektroskopia w podczerwieni

ITO (ang. *Indium-Tin-Oxide*) tlenek indowo-cynowy

IUPAC (ang. *International Union of Pure and Applied Chemistry*)

$i_R$  - prąd omowy

$i_C$  - prąd ładowania kondensatora

$i_P$  - prąd związany z odwróceniem polaryzacji

Izo - faza izotropowa (ciekła izotropowa)

$k$  - stała Boltzmanna

LCs (ang. *liquid crystals*) - ciekłe kryształy

LCD (ang. *Liquid Crystals Display*) –wyświetlacz ciekłokrystaliczny

$l$  – długość molekuly

$\lambda$  - długość fali

MCT (ang. *Mercury Cadmium Telluride*) - detektor podczerwieni chłodzony ciekłym azotem

$\mu$  - dipolowy moment przejścia

$n$  – direktor

$n_e$  - współczynnik załamania promienia nadzwyczajnego

$n_o$  - współczynnik załamania promienia zwyczajnego

$\Delta n$  - dwójłomność

N - faza nematyczna

$N^*$  - chiralna faza nematyczna (faza cholesteryczna)

$p$  – długość skoku śruby (ang. *pitch*)

$Ps$  - polaryzacja spontaniczna

$\psi$  - kąt azymutalny

$SmA$  - faza smektyczna A

$SmA^*$  - faza smektyczna A chiralna

$SmC$  - faza smektyczna C

$SmC^*$  - faza smektyczna C chiralna

$SmC_A^*$  - faza smektyczna C antyferroelektryczna

$SmC\alpha^*$  - faza smektyczna  $C\alpha$  chiralna

$SmC\gamma^*$  - faza smektyczna  $C\gamma$  chiralna (ferrielektryczna)

$Cr$  - faza krystaliczna

$T$  - temperatura; jednostka: kelwin ( $K$ )

TN- skręcony nematyk (ang. *Twisted Nematic*)

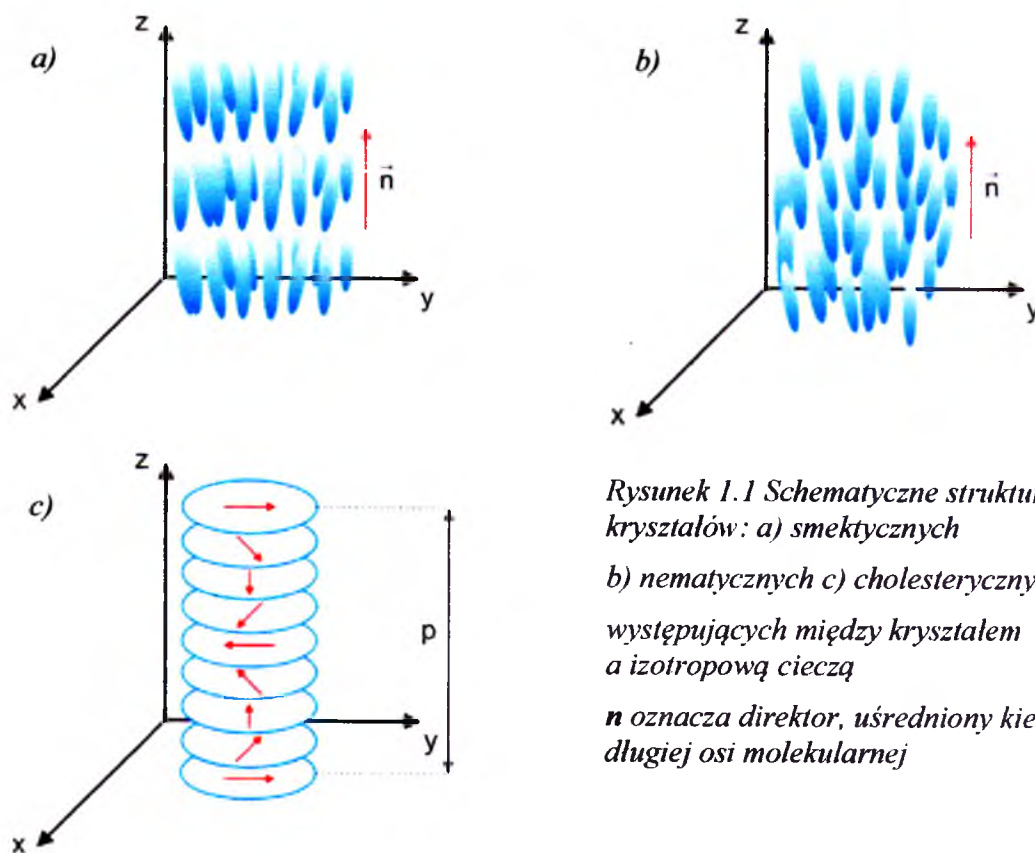
$\theta$  - molekularny kąt pochylenia, kąt między długą osią molekuly a normalną do płaszczyzny warstwy smektycznej (ang. *tilt*)

$U$  – napięcie

# 1. CIEKŁE KRYSZTAŁY -KRÓTKA CHARAKTERYSTYKA

Ciekłe kryształy znane są już od ponad wieku, ale powszechnie stosowane w urządzeniach elektrooptycznych były dopiero od początku lat 60-tych. Historia powstania ciekłych kryształów sięga roku 1888, kiedy austriacki botanik Friedrich Reinitzer podczas eksperymentów zaobserwował kilkukrotne topnienie benzoesu cholesterolu, substancji pochodzenia roślinnego [1]. Dwa lata później wybitny niemiecki chemik Gattermann dokonał syntezy chemicznej kilku podobnych związków. Jednak dopiero badania niemieckiego fizyka - Otto Lehmana, George Friedela i innych doprowadziły do otrzymania niewielkiej grupy związków organicznych, o których można było z całą pewnością powiedzieć, że w pewnym zakresie temperatur tworzą fazę pomiędzy ciekłym a krystalicznym stanem skupienia materii.

Cząsteczki substancji ciekłokrystalicznych mają wydłużony lub dyskotyczny kształt, a ich rozmieszczenie przestrzenne, strukturę i właściwości opisał w roku 1922 Friedel, dzieląc ciekłe kryształy na trzy grupy: nematyczny, smektyczny i cholesteryczny [2]. (rysunek 1.1)



Rysunek 1.1 Schematyczne struktury ciekłych kryształów: a) smektycznych

b) nematycznych c) cholesterycznych

występujących między kryształem a izotropową cieczą

$\vec{n}$  oznacza dyktora, uśredniony kierunek długiej osi molekularnej

Ustalono, że dwuwymiarowe smektyki (z greckiego *smegma* = *mydło*) cechuje wysoki stopień uporządkowania. Cząsteczki w tej fazie ułożone są równolegle w poszczególnych warstwach, a same płaszczyzny mogą się przemieszczać równolegle. Kryształy smektyczne są nieprzezroczyste i lepkie. Struktura i właściwościfaz smektycznych zostały szczegółowo opisane w kolejnych podrozdziałach, ze szczególnym uwzględnieniem subfaz występujących w badanych związkach. Często fazy smetyczne w miarę wzrostu temperatury przechodzą w jednowymiarowo uporządkowane układy nematyczne (z greckiego *nema* = *nić*). Faza nematyczna jest najprostszą fazą ciekłego kryształu. W strukturze tej wszystkie molekuly są w przybliżeniu równoległe względem siebie, lecz nie są zorganizowane w płaszczyzny. Nematyk jest optycznie jednoosiowy. Ta faza ciekłych kryształów jest bardziej przezroczysta i mniej lepka niż fazy smetyczne. Pochodne cholesterolu tworzą także specyficzną fazę, która cechuje się równoległym ułożeniem cząsteczek w warstwach obróconych względem siebie o pewien kąt. Warstwy są względem siebie skręcone, a wersor kierunkowy w każdej kolejnej warstwie zmienia kierunek o tę samą wartość co nadaje jej kształt śrubowy. Cholesteryk jest jednoosiowy i aktywny optycznie. Niewielka ilość cholesteryka dodana do nematyka skręca go, przekształcając w cholesteryk. Z kolei umieszczając cholesteryk w odpowiednio silnym polu magnetycznym, można przeprowadzić go w nematyk, nie obserwując przy tym przejścia fazowego, a więc z punktu widzenia termodynamiki jest to jedna faza. I rzeczywiście ciekłe kryształy o budowie cholesterycznej posiadają podobną budowę do kryształów nematycznych i często uważa się je za część nematyków, a ich odrębność podkreśla nazwa - *nematyki chiralne*, czyli skręcone. Skręcone nematyki przypominają więc swą budową śrubę, której skok - odległość pomiędzy dwoma jednakowo ułożonymi molekulami - zależy od temperatury. Zjawisko selektywnego odbicia będzie obserwowane wówczas, gdy skok helisy zbliża się do długości światła widzialnego. Z tego też powodu substancje o budowie cholesterycznej posiadają zdolność odbijania światła o różnej długości fali w zależności od temperatury, ponieważ zmiana temperatury powoduje zmianę skoku helisy. Zmiana zabarwienia ciekłych kryształów cholesterycznych w wyniku temperatury znalazła praktyczne zastosowanie, np. w medycynie - w sporządzaniu map temperaturowych. Do konstrukcji wyświetlaczy stosuje się natomiast ciekłe kryształy o strukturze nematycznej. Wynika to z faktu, że są one bardzo podatne na zmianę orientacji w polu elektrycznym. Uporządkowanie molekuł jest bardzo podatne na wpływ oddziaływań zewnętrznych takich jak: temperatura, ciśnienie, zmiana stężeń poszczególnych składników mieszaniny, a także pól elektrycznych i magnetycznych.

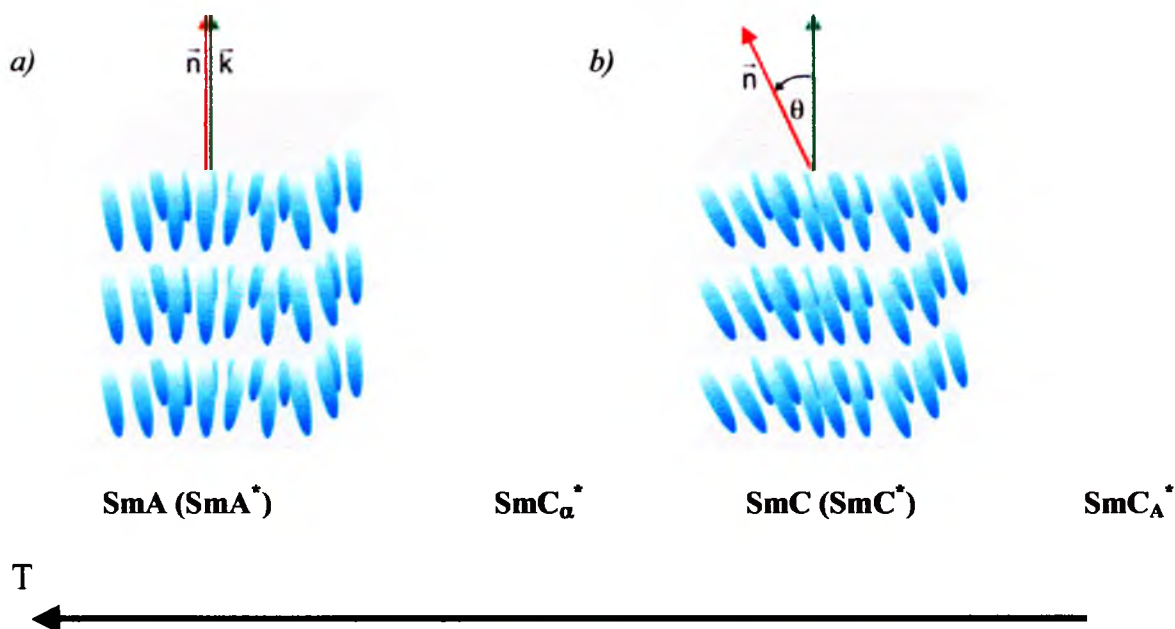


## 1.1 Charakterystyka faz smektycznych

Badane związki ciekłokrystaliczne posiadają różnego rodzaju fazy smektyczne, które cechuje wysoki stopień uporządkowania w warstwach oraz duża różnorodność. W niniejszej pracy szerzej scharakteryzowane zostaną tylko te fazy, które występują w badanych związkach. Fazy smektyczne zbudowane są z równolegle uporządkowanych cząsteczek ułożonych w przylegające warstwy. Warstwową strukturę fazy smektycznej potwierdzili w 1923 roku Maurice de Broglie (brat słynnego Louisa de Broglie) i Edmont Friedel, którzy jako pierwsi wykonali eksperyment dyfrakcyjny X-ray w ciekłych kryształach [3,4]. Cząsteczki w fazach smektycznych mogą być ustawione prostopadle, jak np. w fazie SmA lub skośnie jak w fazie SmC względem płaszczyzn uporządkowania smektycznego. Natomiast już w smektyku SmB i SmB\* obserwuje się początki uporządkowania w obrębie warstwy. Molekuły w warstwie tworzą strukturę heksagonalną. W smektyku SmC podobnie jak w smektyku SmC\* dyrektor tworzy z normalną kąt różny od zera, a wektor kierunkowy molekuł obraca się w kolejnych warstwach wokół normalnej o stały kąt. Fazy smektyczne określa się kolejnymi literami alfabetu i jak dotąd opisano smektyki od fazy SmA do SmT, które różnią się symetrią uporządkowania. Wyróżnia się ponadto smektyki chiralne oznaczane symbolem Sm\*, jak również fazy niebieskie (*blue phase*, BP) I, II, III rodzaju. Fazy niebieskie pojawiają się w wąskim przedziale temperatury ( $\Delta T \sim 1^\circ\text{C}$ ). W fazie BP I obserwujemy sieć krystalograficzną sześcienną przestrzennie centrowaną, a w fazie BP II - sieć prostą, w fazie BP III, określanej jako niebieska mgła, występuje uporządkowanie *quasi* - krystaliczne.

Podziału faz smektycznych można dokonać także względem stopnia uporządkowania cząsteczek na smektyki cieczipodobne, które charakteryzuje brak uporządkowania molekuł w warstwach: SmA, SmC i kryształopodobne, wykazujące wyższe uporządkowanie w warstwie, takie jak: SmB, SmH, SmG, SmE. Drugi podział wynika z orientacji dyrektora względem warstw smektycznych, na smektyki ortogonalne, gdy dyrektor jest prostopadły do powierzchni warstw: SmA, SmB, SmE i smektyki pochylone (nieortogonalne), gdy dyrektor przecina powierzchnie warstw pod kątem innym niż  $90^\circ$ : SmC, SmG, SmH. Smektyki „skręcone” (SmC\*, SmG\*, SmH\*) - są to smektyki pochylone, w których kąt azymutalny zmienia się przy przechodzeniu z warstwy do warstwy, co powoduje, że kierunek wektora zakreśla helisę. Zdolność tworzenia smektyków skręconych posiadają cząsteczki chiralne. Pochylone, chiralne fazy smektyczne mogą wykazywać spontaniczną polaryzację.

Ortogonalne, chiralne fazy smektyczne ( $SmA^*$ ,  $SmB^*$ ) mogą wykazywać również odwrotny efekt piezoelektryczny [5].



Rysunek 1.2 a) Struktura fazy smektycznej  $SmA$ . Direktor  $\vec{n}$  jest zorientowany równoległe do normalnej warstwy smektycznej  $\vec{k}$  b) Struktura fazy smektycznej  $SmC$ . Direktor  $\vec{n}$  jest nachylony w stosunku do normalnej warstwy smektycznej  $\vec{k}$  pod kątem  $\theta$

W istocie stopień uporządkowania molekuł w fazach smektycznych zmienia się stopniowo od układów bardziej cieczipodobnych do bardziej kryształopodobnych. Smektyczne związki ciekłokrystaliczne zależnie od rodzaju fazy smektycznej wykorzystuje się szeroko w optoelektronice, np. do produkcji wyświetlaczy. Molekuły w obrębie jednej warstwy w fazach smektycznych porządkują się równoległe, ale ich orientacja w kolejnych warstwach może się różnić. Sekwencja orientacji molekuł na przestrzeni kilku lub kilkudziesięciu warstw wpływa na zmianę właściwości fizycznych materiału. Zmiana tej sekwencji wynika ze zmiany temperatury i wiąże się zwykle z przejściem do innej subfazy.

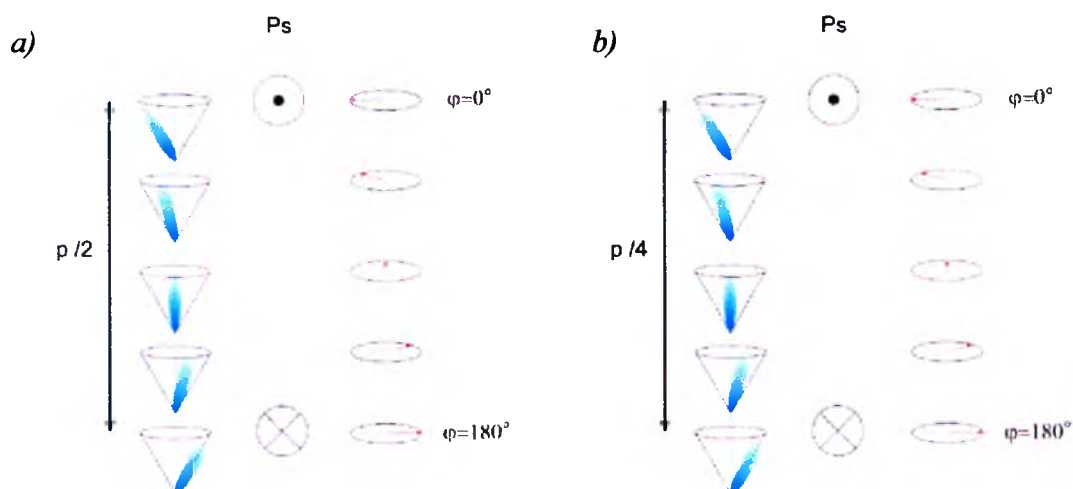
W niniejszej pracy przyjęte skróty faz dostosowane są do zaleceń nomenklatury ILCS (*International Liquid Crystal Society*) i IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) [6]. Tabela 1.1 oraz rysunek 1.2 zawiera kilka najbardziej charakterystycznych faz pośrednich zaliczanych do rodziny faz smektycznych. Oczywiście, nie stanowią one kompletnego zestawu faz, jakie mogą występować w tego typu materiałach oraz nie muszą one wszystkie występować w danym związku.



Tabela 1.1 Przykładowe fazy smektyczne w typowych próbkach LC. Gwiazdka przy symbolu danej fazy oznacza fazę chiralną. (1/3) i (1/4) oznaczają wektory falowe komórki elementarnej

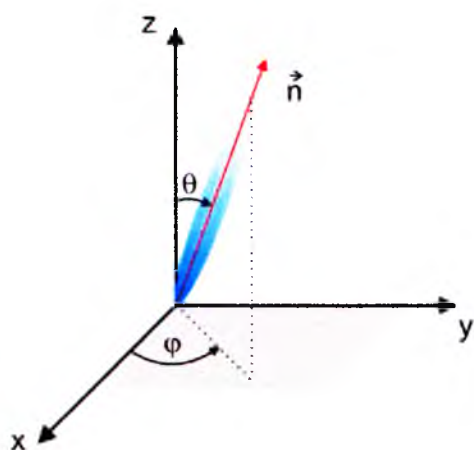
<i>Smektyczne ciekłe kryształy</i>	
Symbol	Nazwa fazy (smektycznej)
SmA, SmB, SmC, SmI, SmF	achiralna faza smektyczna
SmA <sup>*</sup> , SmB <sup>*</sup> , SmC <sup>*</sup> , SmI <sup>*</sup> , SmF <sup>*</sup>	chiralna faza smektyczna
Smectic C <sup>*</sup> “subfaza”	pojawiają się w chiralnych materiałach
SmC <sub>a</sub> <sup>*</sup>	współmierna faza pojawiająca się tuż poniżej fazy SmA <sup>*</sup>
SmC <sup>*</sup>	ferroelektryczna chiralna faza smektyczna C
SmC <sub>β</sub> <sup>*</sup>	faza ferrielektryczna (1/4)
SmC <sub>γ</sub> <sup>*</sup>	faza ferrielektryczna (1/3)
SmC <sub>A</sub> <sup>*</sup>	antyferroelektryczna, chiralna faza smektyczna C

Chiralne smektyczne ciekłe kryształy mogą być jednym z najciekawszych systemów dla przyszłych urządzeń wyświetlających. Molekuły z asymetrycznym atomem węgla ze względu na ich ograniczoną symetrię mogą wykazywać ferro- i antyferroelektryczne właściwości, nadając im szybkość działania i rozdzielczość o wiele lepszą od nematycznych ciekłych kryształów. Model spiralnych struktur chiralnych fazy ferroelektrycznej SmC<sup>\*</sup> oraz fazy antyferroelektrycznej SmC<sub>A</sub><sup>\*</sup> został zaprezentowany na rysunku 1.3.



Rysunek 1.3 Model spiralnych struktur faz ciekłokrystalicznych a) faza ferroelektryczna  $SmC^*$  b) faza antyferroelektryczna  $SmC^*_A$

W dalszej części rozprawy opisane zostaną fazy występujące w badanych związkach. Faza  $SmA$  jest fazą ortogonalną, w której dyrektor  $\mathbf{n}$  jest prostopadły do płaszczyzny smektycznej. W warstwach środki ciężkości molekuł rozmieszczone są przypadkowo. Molekuły mogą obracać się wokół swoich długich osi. Faza ta, pod względem optycznym jest jednoosiowa, o osi optycznej prostopadłej do warstw smektycznych. Dodatkowo faza smektyczna  $SmA^*$ , posiadająca chiralny atom węgla, jest aktywna optycznie. W fazie  $SmC$  długie osi molekuł są pochylone w warstwie i dyrektor tworzy z normalną do płaszczyzny warstwy smektycznej pewien kąt, nazywany kątem pochylenia  $\theta$ . Optycznie faza  $SmC$  jest dwuosiowa, a chiralna faza  $SmC^*$  jednoosiowa, czyli wykazuje właściwości selektywnego odbicia światła oraz silną aktywność optyczną. W fazie  $SmC^*$  oś helisy jest prostopadła do



płaszczyzny warstwy. Kąt  $\varphi$  jest kątem między rzutem dyrektora na płaszczyznę warstwy a osią  $x$ , równoległą do płaszczyzny warstwy. Opisane kąty zaznaczono na rysunku 1.4.

Rysunek 1.4 Orientacja molekuly w molekularnym układzie współrzędnych

Chiralna faza  $\text{SmC}^*$  nabrała szczególnej roli w badaniach nad ciekłymi kryształami od momentu przełomowych publikacji R. B. Meyera i wsp. [7]. Jak już wspomniano, fazy ciekłokrystaliczne występujące w substancjach zbudowanych z molekuł chiralnych oznaczamy dopisując gwiazdkę do zwykłego oznaczenia danej fazy. W prezentowanej pracy wszystkie badane związki posiadają chiralne molekuły i dlatego fazę smektyczną A oznaczono symbolem  $\text{SmA}^*$ . Faza smektyczna  $\text{SmC}^*_\alpha$  występuje zwykle w bardzo wąskim przedziale temperatur 1-2 K, ale odkryto już przypadki znacznie szerszego zakresu jej występowania [8]. Występuje ona zwykle między fazą ortogonalną  $\text{SmA}^*$  a fazą smektyczną  $\text{SmC}^*$ . Pomiary optyczne i pomiary przy użyciu promieni Roentgena ujawniają, że faza  $\text{SmC}^*_\alpha$  posiada mały kąt nachylenia molekuł i bardzo krótki skok helisy [9, 10]. Na podstawie pomiarów przełączania pokazano również, że faza ta ma charakterystykę ferrielektryczną w niższych temperaturach, ale nabywa charakteru antyferroelektrycznego wraz ze wzrostem temperatury, tj. blisko przejścia do fazy  $\text{SmA}^*$  [11, 12].

Faza  $\text{SmC}^*_A$  jest antyferroelektryczna i charakteryzuje się pochyleniem molekuł w sąsiednich warstwach w przeciwnych kierunkach. W wyniku takiego pochylenia polaryzacje sąsiednich warstw znoszą się wzajemnie. Obie fazy, czyli faza  $\text{SmC}^*$  i  $\text{SmC}^*_A$  są technologicznie bardzo ważne. Ich geometria powoduje, że są one stosowane w urządzeniach elektrooptycznych [13].

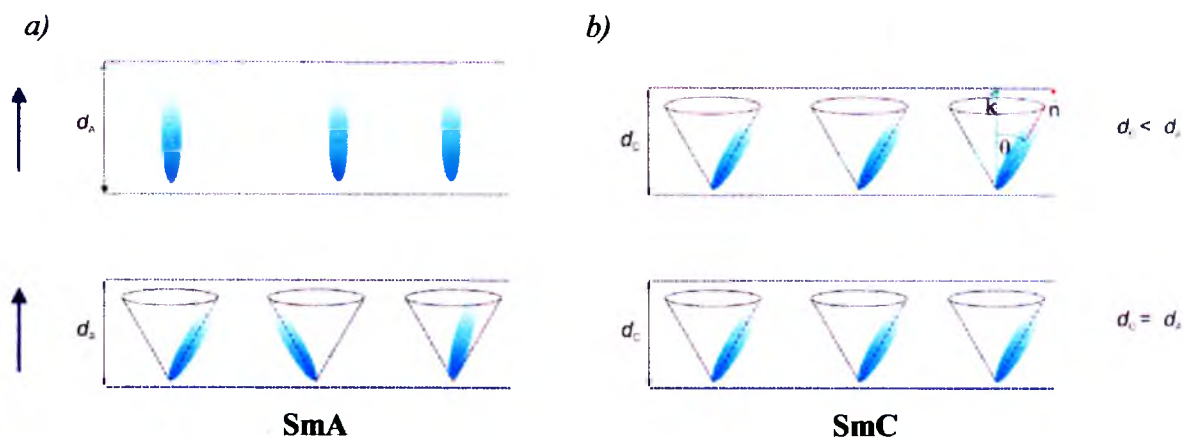
## 1.2 Charakterystyka przejścia fazowego $\text{SmA}^* - \text{SmC}^*$

Pochylona faza  $\text{SmC}$  jest często poprzedzona ortogonalną fazą  $\text{SmA}$ . Przejście to jest najczęściej (choć nie zawsze) przejściem drugiego rodzaju i charakteryzuje się ciągłą zmianą parametru porządku (kąta nachylenia). Przejście z fazy  $\text{SmA}$  do fazy  $\text{SmC}$  trudno zaobserwować pod mikroskopem czy używając innych metod eksperymentalnych. Znacznie łatwiej zaobserwować za pomocą mikroskopu i scharakteryzować metodami elektrooptycznymi przejście z fazy  $\text{SmA}^*$  do chiralnej fazy  $\text{SmC}^*$ .

Wzbogaconą klasyfikację ciekłych kryształów, od drugiej połowy lat 70-tych zawdzięczamy Robertowi Meyerowi [14] i Adrianowi de Vries [15]. Meyer zaproponował nową klasę ferroelektrycznych ciekłych kryształów (FLC), posiadających pochyłone chiralne fazy smektyczne, a zatem wykazujące również spontaniczną polaryzację. Od tego odkrycia, FLCs były intensywnie badane w 1982 r. przez m. in. Beresneva i wsp. [16]. Drugą klasę

smektycznych materiałów posiadającą szczególnego rodzaju fazę SmA zaproponował amerykański krystalograf Adrian de Vries, który w roku 1970 twierdził, że w niektórych materiałach ciekłokrystalicznych nie występuje wzrost grubości warstw smektycznych  $d$  w przejściu z fazy smektycznej SmC do fazy smektycznej SmA [15,17]. Pomysł ten był krytykowany przez naukowców przez 20 lat, aż do lat 90-tych, gdy Adrian de Vries udowodnił ten fakt eksperymentalnie [18,19,20,21,22]. Początkowo różnice między grubością warstwy  $d$  a długością molekuł  $l$  były tłumaczone przez zaburzenia konformacyjne i strukturalne cząsteczek [23,24,25]

Od klasycznej fazy SmA, w której molekuły są prostopadłe do powierzchni płaszczyzny smektycznej, a dyrektor jest równoległy do osi  $z$ , fazę SmA typu de Vries odróżnia przypadkowy sposób pochylenia molekuł. Sformułowano i rozwijano model „Diffuse Cone Model” zakładający, że molekuły w warstwach „devriesowskiego” smektyka SmA są rozłożone po powierzchni bocznej stożka. Ale brak jest korelacji kierunków pochylenia w fazie oraz brak dalekozasięgowego uporządkowania w warstwach [26]. Badania wykazały, że grubość warstw smektycznych  $d$  w fazie smektycznej SmA typu de Vries jest wyraźnie mniejsza od długości  $l$  tworzących ją molekuł [23]. Poza właściwością minimalnej zmiany grubości warstw smektycznych w przejściu z fazy SmC do SmA oraz faktem, iż grubość warstw smektycznych fazy SmA jest wyraźnie mniejsza od długości molekuł, ciekłe kryształy typu de Vries wykazują duży odwrotny efekt piezoelektryczny [27]. Istotny jest również fakt, że przejście z fazy smektycznej SmC do fazy „devriesowskiego” smektyka SmA jest przejściem prawie nieciągłym, podczas gdy przejście z fazy smektycznej SmC do fazy „klasycznego” smektyka SmA jest przejściem II rodzaju. Na rysunku 1.5 porównano schematyczne rozmieszczenie cząsteczek w przejściu z fazy SmA do fazy SmC dla „klasycznego” oraz „devriesowskiego” smektyka SmA.



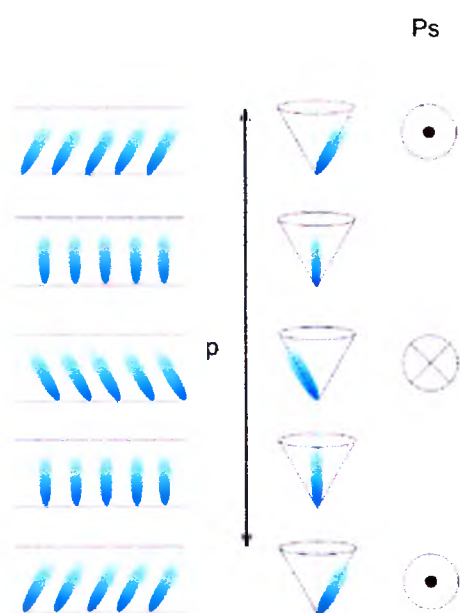
Rysunek 1.5 Schemat przedstawiający rozmieszczenie cząsteczek w przejściu z fazy SmA do fazy SmC w przypadku a) „klasycznego” smektyka SmA b) „devriesowskiego” smektyka SmA

Obie klasy ciekłych kryształów są intensywnie badane ze względu na właściwości ferroelektryczne. Jednak rozwój badań chiralnych smektyków ujawnił, utrudniający ich zastosowanie w wyświetlaczach, efekt tworzenia struktury „chevron”. W 1990 okazało się, że wiele poważnych problemów w stosowaniu ferro- i antyferroelektrycznych ciekłych kryształów jest związanych z faktem, iż warstwy smektyczne zwykle kurczą się w przejściu z paraelektrycznej fazy SmA do chiralnych faz SmC<sup>\*</sup>. Spowodowało to wzrost zainteresowania fazami typu de Vries, ale tym razem materiałami posiadającymi chiralne molekuly i wykazującymi cechę ferroelektryczności w fazie smektycznej SmC<sup>\*</sup>. Pojawiły się prace rozwijające istniejące modele teoretyczne [28] oraz duża ilość prac eksperymentalnych opisujących właściwości tej fazy. Zrozumienie charakteru przejścia w materiałach typu de Vries nie jest tylko kwestią kluczową dla zastosowania FLC i AFLC w elektrooptycznych urządzeniach, ale stanowi również niezwykle interesujący aspekt dla ogólnej teorii przejścia w ciekłych kryształach.

### 1.3 Chiralność molekuł oraz zjawisko ferroelektryczności

Chiralność molekuł jest nieodłączną właściwością wielu systemów w przyrodzie [29] i charakteryzuje się ona brakiem symetrii zwierciadlanej. Chiralność jest związana z pojawieniem się spontanicznej polaryzacji w układach takich molekuł, a efekt ten występuje we wszystkich chiralnych fazach typu SmC<sup>\*</sup>. Zależność między chiralnością a polaryzacją była badana przez Roberta B. Meyera w 1974 roku [30], który zapoczątkował nową dziedzinę badań nad ciekłymi kryształami z fazą ferroelektryczną, a później także antyferroelektryczną.

Wyniki, które dopuszczały występowanie spontanicznej polaryzacji były pierwotnie zakwestionowane przez *The Physical Review* i ostatecznie opublikowane dopiero w *Journal de Physique* [8]. Szeroko zakrojone badania doprowadziły do odkrycia w substancjach ciekłokrystalicznych zjawiska ferroelektryczności. Pierwszą substancją ciekłokrystaliczną, w której odkryto zjawisko ferroelektryczności był związek zwany w skrócie DOBAMBC. Ferroelektryki ciekłokrystaliczne znalazły szybko zastosowanie w konstrukcji wyświetlaczy ciekłokrystalicznych. Zwykle, jeśli jeden z łańcuchów posiada tzw. centrum chiralne, w którym atom węgla połączony jest z czterema różnymi podstawnikami, to związki wykazują właściwości ferroelektryczne. Ten asymetryczny atom węgla obniża symetrię punktową molekuly i w rezultacie traci ona płaszczyznę symetrii. Pochylone fazy smektyczne nie mają środka symetrii i w związku z tym materiały te mogą być ferroelektryczne. Obniżona symetria faz chiralnych skutkuje pojawieniem się dodatkowego wkładu do niskoczęstotliwościowej przenikalności. W substancji ciekłokrystalicznej posiadającej chiralne



molekuly w wyniku oddziaływań chiralnych przy przejściu od warstwy do warstwy zmienia się kierunek direktora i w rezultacie powstaje helisa smektyczna. Skok helisy dla większości substancji może być około 1000 razy większy od grubości warstwy smektycznej. Na rysunku 1.6 zamieszczono spiralną strukturę chiralnej fazy  $SmC^*$  wraz z zaznaczonym wektorem polaryzacji spontanicznej. Kierunek direktora jest zgodny z pochyleniem molekuly na stożku.

Rysunek 1.6 Struktura helikoidalnej fazy  $SmC^*$

W pochylonych fazach smektycznych możliwe jest obserwowanie zjawiska ferroelektryczności, mimo iż energia oddziaływania między dipolami jest znacznie mniejsza od energii ruchów termicznych  $kT_B$ . Pojawianie się zjawiska ferroelektryczności w tych fazach jest uwarunkowane nie tylko chiralnością molekuł, ale również posiadaniem przez nie trwałego, poprzecznego momentu dipolowego [30]. Pochylenie molekuł i ich chiralność powodują niejednorodną rotację wokół długich osi. Jeśli molekuly posiadają



poprzeczny, trwały moment dipolowy  $\mu_{\perp}$ , wówczas powstaje makroskopowa polaryzacja (równoległa do płaszczyzny smektycznej), która jest sumą efektywnych poprzecznych momentów dipolowych i wynika z ich uporządkowania: [8]

$$P_s = \sum_j \mu_j = N\mu_{\perp} \langle \cos \Psi \rangle \quad 1.1$$

gdzie:  $N$  jest liczbą molekuł,  $\mu_{\perp}$  - składową momentu dipolowego prostopadłą do długiej osi molekuly,  $\mu_j$  - uśrednione poprzeczne składowe momentu dipolowego, natomiast kąt  $\Psi$  opisuje niejednorodną rotację molekuly wokół jej długiej osi [31]. Pojawiająca się spontaniczna polaryzacja jest związana z warstwą smektyczną. Polaryzacja spontaniczna skierowana jest wzdłuż osi symetrii  $C_2$ , jest prostopadła do płaszczyzny pochylenia i proporcjonalna do iloczynu wektorowego wektora osi układu laboratoryjnego z i direktora  $n$ .

1.2

$$P_s = C(\hat{z} \times \hat{n})$$

gdzie:  $C$  to stała sprzężenia liniowego polaryzacji i kąta pochylenia direktora. Wartość polaryzacji spontanicznej zależy bezpośrednio od kąta pochylenia. W fazie  $SmC^*$  jest więc zawsze prostopadła do normalnej warstwy smektycznej, jak również do direktora.

$$P_s = C \sin \theta_0 \quad 1.3$$

przy czym dla małych kątów  $\theta$  stosuje się przybliżenie:

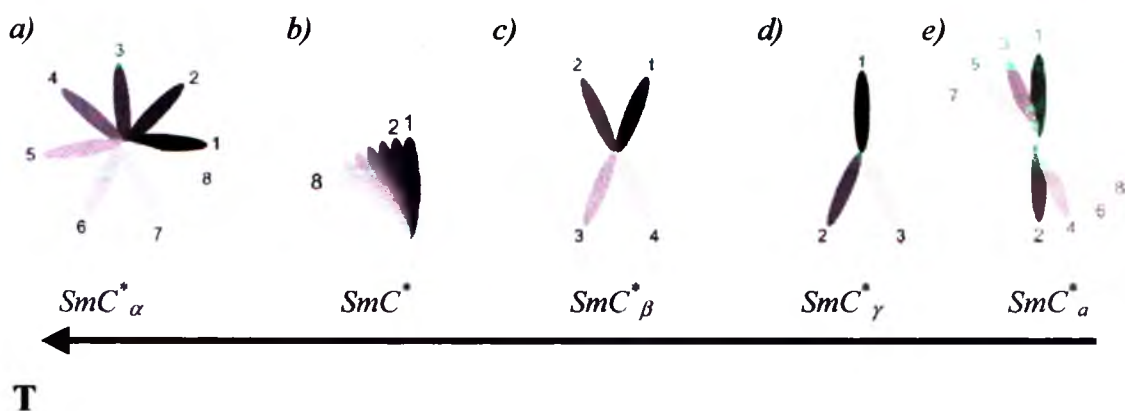
$$P_s = C \theta_0 \quad 1.4$$

Dzięki sprzężeniu  $\theta$  i  $P_s$  wektor spontanicznej polaryzacji ma również uporządkowanie helikoidalne o osi śrubowej prostopadłej do płaszczyzny smektycznej i w związku z tym średnia wartość  $P_s$  dla całej próbki jest równa zero. Dodatkowym elementem wpływającym na wielkość spontanicznej polaryzacji jest sprzężenie między grupą chiralną a grupą polarną, z którą związany jest trwały moment dipolowy molekuly (np. grupa karboksylowa – COO w badanych molekułach).

Fazy  $SmC^*$  mają różne kierunki nachylenia molekuł w sąsiadujących warstwach. Posiadają ferro-, antyferro- i ferrielektryczne właściwości (FE, AF, FI). Fazy antyferro-, ferri- i ferroelektryczne zostały opisane przez szereg modeli teoretycznych opierających się głównie na modelu Isinga [32,33], „modelu zegara” [34,35] i kilku innych modelach [36,37].

## 1.4 Ferroelektryczne, ferrielektryczne i antyferroelektryczne ciekłe kryształy

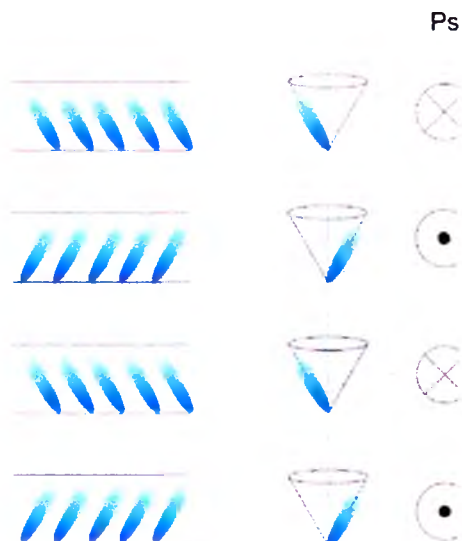
Struktura helikoidalna ciekłego kryształu najlepiej widoczna jest na przykładzie fazy  $SmC^*$  (rysunek 1.6 i rysunek 1.7). Oś śruby helisy jest prostopadła do płaszczyzny warstwy. Konsekwencją chiralności w fazie  $SmC^*$  jest obecność polaryzacji spontanicznej, występującej w każdej warstwie, a także związanych z nią właściwości ferroelektrycznych. Faza  $SmC^*$  nie posiada płaszczyzny symetrii, a jedyną dopuszczalną operacją symetrii jest obrót o  $180^\circ$  wokół osi  $y$ , wtedy to wektor polaryzacji  $\vec{P}_s = (P_x, P_y, P_z)$  zmienia się w wektor  $\vec{P}_s = (-P_x, P_y, -P_z)$ . Zatem polaryzacja istnieje tylko w kierunku osi  $y$ .



Rysunek 1.7 Rzut obrazu molekul na płaszczyznę smektyczną. Zmiany położenia molekul w kolejnych warstwach dla przytoczonej powyżej sekwencji faz:  $SmC^*_\alpha$ ,  $SmC^*$ ,  $SmC^*_\beta$ ,  $SmC^*_\gamma$ ,  $SmC^*_a$

Lokalna struktura fazy antyferroelektrycznej  $SmC^*_A$  pokazana została na rysunku obok. Kąty pochylenia molekul w sąsiednich warstwach mają tę samą wartość, ale przeciwny zwrot. Przeciwny zwrot, ale ten sam kierunek ma również polaryzacja spontaniczna. Jeżeli rozważymy dwie sąsiednie warstwy wówczas wypadkowa polaryzacja spontaniczna jest równa zeru [38].

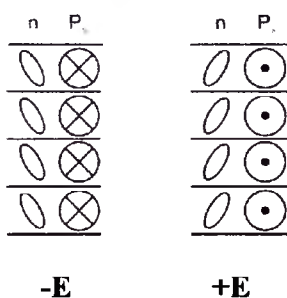
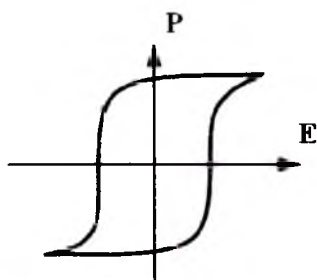
Rysunek 1.8 Lokalna struktura fazy  $SmC^*_A$



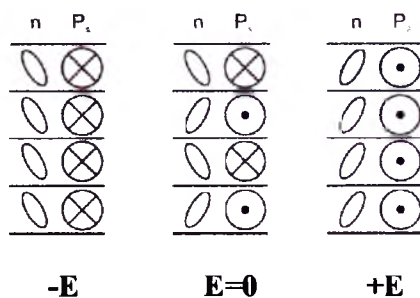
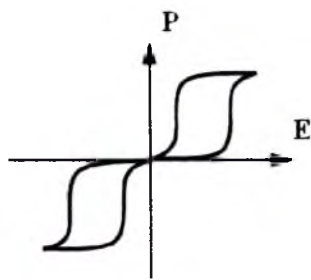


Dla ciekłokrystalicznych ferroelektryków, podobnie jak dla klasycznych ferroelektryków, występuje efekt histerezy obserwowany w polu elektrycznym (rysunek 1.9). Przyłożenie odpowiednio silnego pola elektrycznego równoległe do warstw smektycznych rozwija helisę i próbka jako całość wykazuje makroskopową polaryzację.

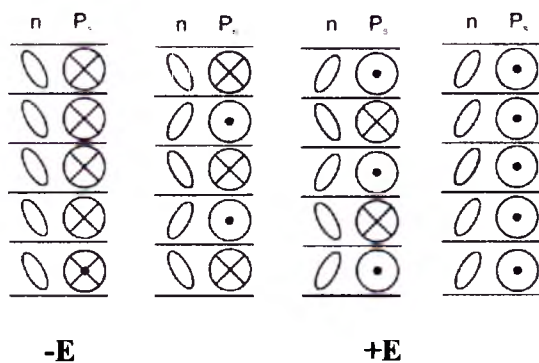
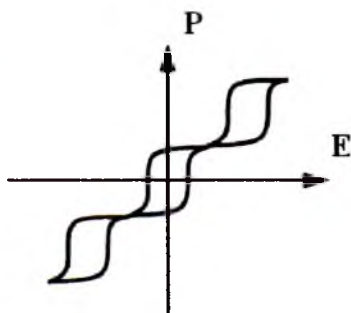
a)



b)



c)



Rysunek 1.9 Pętle histerezy elektrycznej w układach

a) ferroelektrycznych

b) antyferroelektrycznych

c) ferrielektrycznych

Chandani, Górecka, Ouchi, Takezoe i Fukuda [38] w 1989 roku po raz pierwszy odkryli zjawisko antyferroelektryczności w badanym przez nich związku. Następnie do badań włączyli się również inni [39]. Ich wspólne badania prowadzą do przyjęcia pewnej koncepcji komórki elementarnej [40]. Zgodnie z tą teorią, zakłada się istnienie tzw. komórki antyferroelektrycznej złożonej z dwóch warstw smektycznych. W komórce tej molekuly pochylone są pod kątem  $\theta$  względem normalnej do warstwy, ale w kierunkach niemal przeciwnych względem siebie (rysunek 1.8). Ten brak całkowitej kompensacji wynika z nałożenia struktury helikoidalnej. Kierunek polaryzacji spontanicznej, która jest prostopadła do płaszczyzny pochylenia, tworzy w ten sposób kąt bliski  $180^\circ$ . Dlatego dwa wektory spontanicznej polaryzacji, pochodzące od sąsiadujących warstw dają niewielki wypadkowy wektor polaryzacji przypadający na komórkę antyferroelektryczną. Wektor ten na przestrzeni setek warstw smektycznych tworzy strukturę helikoidalną podobną do tej, jaka formuje się w fazie ferroelektrycznej [41].

W niedługim czasie po odkryciach z 1989r. pojawiły się również doniesienia o kolejnych fazach pośrednich  $\text{SmC}^*_\beta$ ,  $\text{SmC}^*_\gamma$  [42]. Fazy ferrielektryczne stanowią tak zwane stany przejściowe między ferro- a antyferroelektrycznym ustawieniem molekuł w warstwach (rysunek 1.7 c, d). Te dwie wymienione fazy ferrielektryczne nie są jedynymi fazami pośrednimi. Ich ilość nie jest dokładnie określona. Zależy ona od liczby kombinacji uporządkowania molekuł w kolejnych warstwach, przy której dana faza jest stabilna. Liczba powtarzających się sekwencji ustawień molekuł w kolejnych warstwach jest duża ze względu na dużą liczbę warstw smektycznych występujących w fazach ciekłokrystalicznych.

#### 1.4.1. Wybrane modele teoretyczne ferroelektrycznych i antyferroelektrycznych faz ciekłokrystalicznych

Wiele koncepcji teoretycznych stosowanych do opisu faz ciekłokrystalicznych opiera się na modelu Landau'a. Są to teorie bazujące na zapisie gęstości energii swobodnej [43,44,45,46]. Struktura faz ferrielektrycznych i ich temperatury przejść zostały początkowo wyjaśnione modelem Isinga [47] i modelem ANNNI (*Axial Next-Nearest Neighbour*) [48]. Zgodnie z tymi modelami wektory nachylenia molekuł w dwóch sąsiednich warstwach fazy smektycznej muszą być równoległe lub antyrównoległe. Podczas intensywnych badań, początkowo dobrze został przyjęty model, natomiast struktury faz ferrielektrycznych, które zostały zaproponowane przez ten model, zostały zmienione. Pomiary dyfrakcji X-ray AFLC

[49] były interpretowane przez tzw. „model zegara” [50]. Zgodnie z tym modelem, kąt azymutalny w sąsiednich warstwach smektycznej fazy ferrielektrycznej jest równy  $2\pi/n$ .

#### 1.4.2. Model Landau’a

W celu opisanie przejść fazowych oraz termodynamicznych właściwości ferroelektrycznej fazy  $\text{SmC}^*$  korzystamy z równań otrzymanych z rozwinięcia energii swobodnej Landau’a [51]. Model ten zakłada istnienie parametru porządku, który przy przejściu do paraelektrycznej fazy  $\text{SmA}$  zeruje się. W przypadku ferroelektryków parametrem tym jest wektor pochylenia direktora  $\xi$ .

Przyjmując, że oś helikoidy jest równoległa do osi  $z$  układu, a uporządkowanie w płaszczyźnie  $x$ - $y$  jest jednorodne, gęstość energii swobodnej dla smektyka z niezerową polaryzacją w pobliżu ciągłego przejścia fazowego  $\text{SmA} - \text{SmC}^*$  może być przedstawiona następująco:

$$g = g_A + \frac{1}{2}a(\xi_1^2 + \xi_2^2) + \frac{1}{4}b(\xi_1^2 + \xi_2^2)^2 + \frac{1}{6}c(\xi_1^2 + \xi_2^2)^3 - \Lambda(\xi_1 \frac{d\xi_2}{dz} - \xi_2 \frac{d\xi_1}{dz}) + \frac{1}{2}K_3((\frac{d\xi_1}{dz})^2 + (\frac{d\xi_2}{dz})^2) + \frac{1}{2\epsilon}(P_x^2 + P_y^2) - \mu(P_x \frac{d\xi_1}{dz} + P_y \frac{d\xi_2}{dz}) + C(P_x \xi_2 - P_y \xi_1) - \frac{1}{2}\Omega(P_x \xi_2 - P_y \xi_1)^2 + \frac{1}{4}\eta(P_x^2 + P_y^2)^2 - d(\xi_1^2 + \xi_2^2)(\xi_1 \frac{d\xi_2}{dz} - \xi_2 \frac{d\xi_1}{dz})$$

1.5

gdzie:  $g_A$  jest gęstością energii swobodnej w fazie  $\text{SmA}$ , gdzie  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\epsilon$  i  $C$  są znormalizowanymi stałymi. Współczynnik członu harmonicznego z  $a$  (w członie liniowym) ze względu na parametr porządku  $\xi$  zależy od temperatury:  $a = \alpha(T - T_C)$ , gdzie  $\alpha$  jest podatnością deformacyjną, a  $T_C$  jest temperaturą przejścia układu z fazy ortogonalnej do pochylonej fazy smektycznej. Składnik z parametrem  $\Lambda$  jest członem Lifshitz’a odpowiedzialnym za przestrzenną modulację kierunku pochylenia warstw w helikoidalnej strukturze. Człon ten znika, gdy układ jest niechiralny.  $K_3$  jest modułem sprężystości,  $\epsilon$  - przenikalnością dielektryczną.  $C$  i  $\mu$  są odpowiednio piezoelektrycznym i fleksoelektrycznym współczynnikami sprzężenia między polaryzacją a pochyleniem direktora. Zapis rozwinięcia gęstości energii swobodnej zawiera również człony dodane w roku 1984 przez Žekša i innych [46].

Dzięki zastosowaniu tego modelu możemy dokonać analizy przejść fazowych, analizy większości członów tego rozwinięcia oraz wyznaczyć większość parametrów rozwinięcia

gęstości energii swobodnej, takich jak moduł sprężystości, współczynnik lepkości, czy stała sprzężenia piezoelektrycznego.

Wyrażenia na inkreментy elektryczne i częstości własne w fazie ferroelektrycznej  $\text{SmC}^*$  wynikają z rozwiązania układu równań dynamiki dla kąta pochylenia i polaryzacji osobno, traktowanych jako parametry porządku, w obecności pola elektrycznego.

W ferroelektrycznej fazie  $\text{SmC}^*$  inkrement elektryczny dla modu miękkiego i modu Goldstone'a można zapisać:

$$\Delta\epsilon_{T < T_c} = \Delta\epsilon_{SC} + \Delta\epsilon_{GC} = \epsilon_0 \epsilon_\infty^2 C^2 \left( \frac{1}{2\alpha(T_c - T) + (K_3 - \epsilon_\infty \mu^2)q_0^2} + \frac{1}{(K_3 - \epsilon_\infty \mu^2)q_0^2} \right) \quad 1.6$$

a częstości własne wynoszą odpowiednio:

$$f_{SC} = \frac{1}{2\pi\gamma_{SC}} \left( 2\alpha(T_c - T) + (K_3 - \epsilon_\infty \mu^2)q_0^2 \right) \quad f_{GC} = \frac{1}{2\pi\gamma_{GC}} (K_3 - \epsilon_\infty \mu^2)q_0^2 \quad 1.7$$

Inkrementy elektryczne modu miękkiego spełniają prawo Curie–Weissa, przy czym wartości bezwzględne współczynników kierunkowych prostych  $\Delta\epsilon^{-1}(T)$  powyżej i poniżej przejścia różnią się o czynnik 2, co jest charakterystyczne dla przejścia drugiego rodzaju. Mod miękki silnie zależy od temperatury i związany jest z anomalnym zachowaniem się stałej elastycznej określającej fluktuacje kąta pochylenia przy zbliżaniu się do temperatury przejścia.

Równania modów polaryzacji wyrażające częstości i inkrementy elektryczne procesu modu miękkiego i modu Goldstone'a uzyskane po uwzględnieniu oddziaływań ferroelektrycznych z polem elektrycznym, w fazie pochyłonej mogą być zapisane w postaci:

$$\epsilon_0 \Delta\epsilon_{PS} = \frac{1}{2 \left( \frac{1}{\epsilon} - \Omega \theta_o^2 + 3\eta P_o^2 \right)} \quad \epsilon_0 \Delta\epsilon_{PG} = \frac{1}{2 \left( \frac{1}{\epsilon} + \eta P_o^2 \right)} \quad 1.8$$

$$f_{PS} = \frac{1}{\pi\gamma_{PS}} \left( \frac{1}{\epsilon} - \Omega \theta_o^2 + 3\eta P_o^2 \right) \quad f_{PG} = \frac{1}{\pi\gamma_{PG}} \left( \frac{1}{\epsilon} + \eta P_o^2 \right) \quad 1.9$$

Po pomnożeniu równań (1.8) i (1.9) na częstoć relaksacji i inkrement elektryczny każdego modu otrzymujemy wyrażenia (1.10) :

$$\varepsilon_0 f_{PS} \Delta \varepsilon_{PS} = \frac{1}{2\pi\gamma_{PS}} \quad \varepsilon_0 f_{PG} \Delta \varepsilon_{PG} = \frac{1}{2\pi\gamma_{PG}} \quad 1.10$$

Badając mody polaryzacji, mamy do czynienia z częstotliwościami, które są tak wysokie, że dyrektor nie może już nadążyć za polem elektrycznym. Gdy częstotliwości modów polaryzacji są uznawane za nieskończone możemy dokonać uproszczenia obliczeń. Założenie to oznacza, że molekularny obrót wokół osi podłużnej jest tak szybki, że dla każdej konfiguracji dyrektor polaryzacji ma odpowiadającą jej wartość równowagi nieskończenie szybko. Mody dyrektora są znacznie niższej częstotliwości niż mody polaryzacji.

Te same równania na częstości własne i inkreментy elektryczne dla modów dyrektora w fazie SmC\* mają postać:

$$f_s = \frac{X}{2\pi\gamma_s} \quad f_g = \frac{Y}{2\pi\gamma_g} = \frac{q^2 \tilde{K}_3}{2\pi\gamma_g} \quad 1.11$$

gdzie X wyraża się równaniem:

$$X = -b_1 - \frac{b_4^2}{b_8} - \frac{b_3^2}{b_7} = -(-a - 3b\theta^2 - 5c\theta^4 + 2\Lambda q - 2q^2 K_3 + \Omega P^2 + 12dq\theta^2) - \frac{-\mu q}{\frac{1}{\varepsilon} + \eta P^2} - \frac{b_3^2}{b_7} \quad 1.12$$

$\tilde{K}_3$  oznacza znormalizowaną stałą elastyczną i wyraża się równaniem:

$$\tilde{K}_3 = K_3 - \frac{\mu^2}{\frac{1}{\varepsilon} - \Omega\theta^2 + 3\eta P^2} \quad 1.13$$

$b_1$ - $b_7$  są wyrażone przez współczynniki rozwinięcia energii swobodnej [46]

Natomiast inkrement elektryczny modu miękkiego i modu Goldstone opisują poniższe równania:

$$\varepsilon_o \Delta \varepsilon_s = \frac{1}{2X} \left( \frac{b_3}{b_7} \right)^2 \quad \varepsilon_o \Delta \varepsilon_g = \frac{1}{2q^2 \tilde{K}_3} \left( \frac{P_0}{\theta_0} \right)^2 \quad 1.14$$

gdzie

$$\frac{b_3}{b_7} = \frac{\mu q + C + 2\Omega P \theta}{\frac{1}{\varepsilon} - \Omega\theta^2 + 3\eta P^2} \quad 1.15$$

Jeśli pomnożymy równania (1.11) i (1.14) na częstotliwość relaksacji i inkrement elektryczny każdego modu otrzymujemy proste wyrażenia, których można użyć w celu wyznaczenia współczynników lepkości:

$$\varepsilon_0 \Delta \varepsilon_s f_s = \frac{1}{4\pi\gamma_s} \left( \frac{b_3}{b_7} \right)^2 \quad \varepsilon_0 \Delta \varepsilon_G f_G = \frac{1}{4\pi\gamma_G} \left( \frac{P_0}{\theta_0} \right)^2 \quad 1.16$$

gdzie:  $\gamma$  są rotacyjnymi współczynnikami lepkości modu miękkiego i modu Goldstone'a w odpowiedniej fazie i opisują opór ośrodka na zmiany związane z procesami relaksacyjnymi.  $f_s$  i  $f_G$  są częstościami relaksacji wymienionych modów,  $\varepsilon_0$  jest stałą dielektryczną próżni.

Przez minimalizację energii swobodnej i rozwiązanie układu równań dynamiki direktora, uwzględniając oddziaływania ferroelektryczne z polem elektrycznym zależnym od czasu  $E(t) = E_0 e^{i\omega t}$  wyrażenie na inkrement elektryczny i częstotliwość krytyczną modu miękkiego direktora w fazie SmA, w pobliżu temperatury przejścia  $T_C$  można zapisać w postaci [53, 52]:

$$\varepsilon_0 \Delta \varepsilon_{SA} = \frac{\varepsilon^2 C^2}{\alpha(T - T_C) + (K_3 - \varepsilon\mu^2)q_0^2} \quad 1.17$$

$$f_{SA} = \frac{1}{2\pi\gamma_{SA}} \left( \alpha(T - T_C) + (K_3 - \varepsilon\mu^2)q_0^2 \right) \quad 1.18$$

Po wymnożeniu tych równań, amplituda i częstość tego modu są powiązane następującą zależnością:

$$\varepsilon_0 \Delta \varepsilon_{SA} f_{SA} = \frac{\varepsilon^2 C^2}{2\pi\gamma_{SA}} \quad 1.19$$

W fazie ortogonalnej SmA równanie dla modu polaryzacji ma postać:

$$f_{PA} \Delta \varepsilon_{PA} = \frac{1}{2\pi\gamma_{PA}} \quad 1.20$$

Iloczyn  $\varepsilon_0 \Delta \varepsilon_i f_i$  wielkości opisanych powyżej dla modów polaryzacji są odwrotnie proporcjonalne do odpowiednich współczynników lepkości i wraz ze wszystkimi wielkościami przedstawionymi dla modów direktora są wyznaczone i przedstawione w pracy Carlssona i innych [46].

Równania te dobrze opisują właściwości faz  $SmC^*$ ,  $SmC_A^*$  i  $SmC_\gamma^*$  i pozwalają określić większość parametrów makroskopowych związków ciekłokrystalicznych.



## 1.5 Właściwościdielektryczne ciekłych kryształów

Pomimo znacznego w niektórych przypadkach stopnia uporządkowania rotacyjnego i translacyjnego molekuł w fazach ciekłokrystalicznych, molekuły mogą wykonywać ruchy reorientacyjne wokół osi. Dla molekuł prętopodobnych rotacja wokół osi krótkich jest znacznie bardziej utrudniona, niż rotacja wokół osi długiej. Jedną z najistotniejszych metod badania ruchów reorientacyjnych jest spektroskopia dielektryczna, która pozwala uzyskać informacje o dynamice orientacyjnej dipolowych molekuł w układzie. Wielkościami makroskopowymi, które opisują te zjawiska, są trzy wektory: wektor natężenia pola elektrycznego  $E$ , indukcji elektrycznej  $D$  oraz wektor polaryzacji elektrycznej  $P$ . W przypadku liniowych dielektryków wektory te spełniają związek [53]:

$$D = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon_0 \varepsilon_s E \quad 1.21$$

gdzie  $\varepsilon_0$  jest przenikalnością dielektryczną próżni, a  $\varepsilon_s$  to statyczna przenikalność elektryczna dielektryka (stała dielektryczna). Zachowanie dielektryka w wyniku przyłożonego sygnału można opisać indukującą się prawie natychmiast polaryzacją związaną z deformacją powłok elektronowych:

$$P_\infty = P_e + P_a = \varepsilon_0 (\varepsilon_\infty - 1) E = \varepsilon_0 \chi E \quad 1.22$$

gdzie:  $P_\infty$  jest polaryzacją,  $\varepsilon_\infty$  stałą dielektryczną związaną z polaryzacją deformacyjną a  $\chi$  to podatności dielektryczna, jest wielkością bezwymiarową i mieści się w zakresie 0 - 10 dla większości materiałów, chociaż dla niektórych substancji ferroelektrycznych może osiągnąć wartości powyżej  $10^4$ .

Trzeci rodzaj polaryzacji związanej z reorientacją molekuł - polaryzacja orientacyjna  $P_{or}$  narasta znacznie wolniej i dopiero po upływie określonego czasu osiąga wartość wnoszącą dominujący wkład do przenikalności elektrycznej:

$$P_{or} = P_0 - P_\infty = \varepsilon_0 (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) E \quad 1.23$$

Po wyłączeniu zewnętrznego pola najpierw znika polaryzacja deformacyjna, a następnie znacznie wolniej polaryzacja orientacyjna. Zjawisko narastania i zaniku polaryzacji orientacyjnej pod wpływem zmian zewnętrznego pola zwane jest relaksacją dielektryczną, a jej zmiany w czasie opisuje się funkcją relaksacji  $\Phi(t)$  najczęściej o charakterze eksponentialnym. Jest to odpowiedź układu na zmianę pola zewnętrznego [54]:

$$\Phi(t) \sim \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad 1.24$$

Stała czasowa  $\tau$  występująca w tym wzorze nosi nazwę czasu relaksacji dielektrycznej w polu elektrycznym o częstotliwości  $\omega$  i jest makroskopowym parametrem opisującym właściwościdynamiczne dielektryka.

Dla niestratnych dielektryków polaryzacja indukowana przez drgania zewnętrznego potencjału jest w fazie z przyłożonym polem, ale jeśli częstość przyłożonego pola zbliża się do zakresu absorpcji lub strat dielektrycznych, to polaryzacja zaczyna być nie w fazie z przyłożonym polem, czyli jeśli częstość przełożonego pola jest mniejsza lub równa charakterystycznej częstości rotacji dipoli, to rotujące dipole będą zaburzane przez zewnętrzne pole elektryczne. Jeśli częstość zewnętrznego pola zbliża się do częstości rotacji dipoli, zachodzi transfer energii pomiędzy polem elektromagnetycznym a dipolem. Dla wyższych częstości pola dipole dają coraz mniejszy wkład do odpowiedzi dielektrycznej aż w końcu materiał staje się przezroczysty tzn. nieabsorbujący i nieopóźniający w stosunku do zewnętrznego pola. Jeśli molekula zawiera wiele różnych grup dipolowych, wtedy dipolowy udział w odpowiedzi dielektrycznej znika przy odpowiednich częstościach w miarę wzrostu częstości zewnętrznego pola.

Opisując czystościową zależność odpowiedzi dielektrycznej, dla której faza odpowiedzi i amplituda mogą się zmieniać, wygodnie jest wprowadzić zespoloną przenikalność dielektryczną zdefiniowaną jako:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad 1.25$$

gdzie:  $\varepsilon'$  jest miarą polaryzacji dielektrycznej w fazie, a  $\varepsilon''$  to straty dielektryczne.

Dla pojedynczego procesu, który może być opisany przez pojedynczy czas relaksacji  $\tau$ , zespolona przenikalność dielektryczna może być zapisana jako:

$$\varepsilon^*(\omega) - 1 = (1 + i\omega\tau)^{-1} \frac{N\mu^2}{3\varepsilon_0 k_B T} \quad 1.26$$

Przy czym składową rzeczywistą i urojoną można uzyskać:

$$\varepsilon'(\omega) - 1 = (1 + \omega^2 \tau^2)^{-1} \frac{N\mu^2}{3\varepsilon_0 k_B T} \quad \varepsilon''(\omega) = \omega\tau(1 + \omega^2 \tau^2)^{-1} \frac{N\mu^2}{3\varepsilon_0 k_B T} \quad 1.27$$



Wielkość  $\frac{N\mu^2}{3\epsilon_0 k_B T} = \epsilon'(0) - \epsilon'(\infty) = \delta\epsilon$  jest elektrycznym przyrostem albo inkrementem.

Przenikalność elektryka można również przedstawić wzorem:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{P_\theta}{E_\theta} e^{-i\delta} = \frac{D_\theta}{\epsilon_0 E_\theta} e^{-i\delta} \quad 1.28$$

gdzie:  $\delta$  jest różnicą faz pomiędzy wektorem indukcji i natężenia pola elektrycznego.

Jeśli częstość zewnętrznego pola elektrycznego zmienia się, to ulega zmianie również różnica faz, a zatem także przenikalność elektryczna będzie funkcją częstości zewnętrznego pola elektrycznego [57]. W najprostszym przypadku przenikalność elektryczną jako funkcję częstości pola zewnętrznego opisuje równanie Debye'a-Pellata:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon'(\infty) + \frac{\epsilon''(\omega)}{\omega\tau} \quad \epsilon'(\omega) = \epsilon'(0) - \omega\tau \epsilon''(\omega) \quad 1.29$$

gdzie:  $\tau$  jest czasem relaksacji dielektrycznej, natomiast  $\epsilon'(\omega)$  to przenikalność elektryczna a  $\epsilon''(\omega)$  to straty dielektryczne. W wielu przypadkach, procesy relaksacyjne występujące w układach ciekłokrystalicznych, nie są procesami typu Debye'a, a do ich opisu używana jest ogólniejsza funkcja Cole-Cole'a:

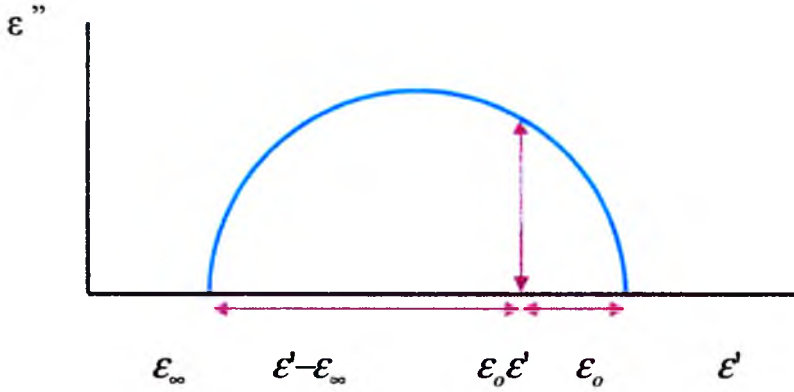
$$\epsilon'(\omega) - \epsilon'(\infty) = \frac{|\epsilon'(0) - \epsilon'(\infty)|}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad 1.30$$

To równanie empiryczne w rzeczywistości prezentuje proces relaksacyjny, posiadający symetryczny rozkład czasów relaksacji w skali logarytmicznej wokół wartości krytycznej czasu  $\tau_0$ . Taka funkcja może być odpowiednia dla pojedynczej relaksacji dipolowej podlegającej fluktuacjom pochodzącym od lokalnego otoczenia. Parametr  $\alpha$  jest miarą szerokości tego rozkładu.

Wygodną formą prezentacji wielkości zespolonych jest diagram Arganda, polegający na eliminacji zmiennej  $\omega\tau$  z równań, co daje równanie koła na płaszczyźnie zespolonej.

$$\epsilon''(\omega)^2 + \left\{ \epsilon'(\omega) - \frac{1}{2} [\epsilon'(0) + \epsilon'(\infty)] \right\}^2 = \frac{1}{4} [\epsilon'(0) - \epsilon'(\infty)]^2 \quad 1.31$$

Ta reprezentacja rzeczywistej i urojonej części przenikalności dielektrycznej na płaszczyźnie zespolonej jest znana jako wykres Cole – Cole'a, ale nie jest to zawsze półokrąg w przypadku cieczy rzeczywistych (rysunek 1.10).



Rysunek 1.10 Diagram Cole – Cole'a w układzie współrzędnych  $\epsilon''(\epsilon')$ . Rzeczywista i urojona część przenikalności dielektrycznej

Inną empiryczną formułą jest równanie Cole'a – Davidson'a.

$$\epsilon'(\omega) - \epsilon'(\infty) = \frac{|\epsilon'(0) - \epsilon'(\infty)|}{(1 + i\omega\tau_0)^\beta} \quad 1.32$$

Jest ono stosowane dla przybliżenia asymetrycznego lub pochylonego wykresu Cole - Cole, a parametr  $\beta$  jest miarą szerokości i asymetrii rozkładu czasu relaksacji. Oba równania: Cole - Cole'a i Cole - Davidson'a są zawarte w równaniu Havriliak – Nemanagami:

$$\epsilon'(\omega) - \epsilon'(\infty) = \frac{|\epsilon'(0) - \epsilon'(\infty)|}{[1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}]^\beta} \quad 1.33$$

Istnieją inne funkcje empiryczne, których można użyć w celu dopasowania wyników eksperymentalnych dla rzeczywistej i urojonej przenikalności materiałów dielektrycznych.

W przypadku statycznym ( $\omega=0$ ) nie otrzymujemy przesunięcia fazowego ( $\delta=0$ ), a tym samym  $\epsilon''=0$ , zaś  $\epsilon'(0)=\epsilon_s$ . Przy bardzo dużych częstościach ( $\omega \rightarrow \infty$ ), momenty dipolowe nie są w stanie reagować na zmiany pola,  $\delta$  oraz  $\epsilon''$  także są równe zero, zaś  $\epsilon'(\infty)=\epsilon_\infty$ . Różnica  $\Delta\epsilon=\epsilon_s-\epsilon_\infty$  nazywana jest inkrementem dielektrycznym. Przenikalność elektryczna oraz straty dielektryczne opisują dynamiczne zachowania dipolowych molekuł w układzie. Dzięki pomiarom przenikalności w obszarze dyspersji dielektrycznej  $\omega_c=1/\tau_D$ , gdzie przenikalność wykazuje anomalną dyspersję, a straty dielektryczne osiągają maksimum, jesteśmy w stanie wyznaczyć czasy relaksacji, których odwrotność wskazuje, jak często molekula wykonuje przeskoki ponad barierą potencjału, wynikającą z anizotropii oddziaływań prętopodobnych molekuł (częstości procesów relaksacyjnych), a także amplitudy tych procesów w badanych strukturach.

## 1.6 Dynamika procesów relaksacyjnych w ciekłych kryształach

Istnieją dwa rodzaje molekularnych procesów relaksacyjnych, a mianowicie procesy niekolektywne i kolektywne. Wśród procesów niekolektywnych wyróżniamy molekularne rotacje dookoła długiej osi (proces L) i osi krótkiej (proces S), a także wewnątrz-molekularne rotacje grup atomowych oraz ruchy elektronów wokół jąder. Na szczególną uwagę jednak zasługują mechanizmy kolektywne w pochylonych fazach smektycznych oraz ortogonalnych, chiralnych i niechiralnych. Spektrum dielektryczne, pozostające w zakresie naszych zainteresowań dotyczyło przede wszystkim procesów relaksacyjnych związanych z ruchem direktora. Obserwowane w eksperymencie procesy relaksacyjne zależą od właściwości danej fazy.

W fazach smektycznych pochylenie może zwiększyć się w wyniku indukowania go polem elektrycznym wzdłuż osi  $y$ , wtedy orientacja poprzecznego momentu dipolowego staje się ograniczona dla obrotu wokół osi  $y$ . Pochylenie może również pojawić się spontanicznie w pochylonej fazie smektycznej. Zjawisko to określa się jako mod miękki i polega on na zmianie amplitudy. Maksimum tego efektu pojawia się w pobliżu przejścia fazowego. W chiralnych pochylonych smektykach może pojawić się struktura helikoidalna, z osią śruby prostopadłą do warstw. W stanie niezaburzonym polaryzacja związana ze spontanicznie uporządkowanym dipolem poprzecznym rotuje wokół osi śruby, jednak przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego, prostopadłego do osi, daje wkład do polaryzacji dielektrycznej, a stąd również do składowej przenikalności. Proces ten nazwany jest modem Goldstona i polega na lokalnej zmianie fazy w pojedynczej warstwie pod wpływem wzbudzeń termicznych.

W fazie ferroelektrycznej  $SmC^*$  przewiduje się istnienie czterech modów. Dwóch wysokoczęstotliwościowych modów polaryzacji i dwóch modów niskoczęstotliwościowych związanych z reorientacją direktora.

W fazie antyferroelektrycznej pojawia się zwykle jeszcze jeden, dodatkowy pik. Może on być przypisany modowi ferrielektrycznemu, jako że pojawia się on już w fazie ferrielektrycznej. Istnienie tego modu, może być wyjaśnione obecnością oddziaływań antyferroelektrycznych, także w fazie  $SmC^*$ . W fazie antyferroelektrycznej samych kolektywnych modów direktora można obserwować aż cztery. Komórkę elementarną stanowią dwie sąsiednie warstwy smektyczne, zatem wystąpić mogą po dwie zgodne

i przeciwne w fazie fluktuacje kąta pochylenia i kąta azymutalnego, to jednak na obserwowane właściwości dielektryczne antyferroelektryka mają wpływ tylko te procesy, które zmieniają lokalną polaryzację. W rezultacie, w fazie antyferroelektrycznej spodziewaliśmy się, że wystąpią mechanizmy kolektywnej reorientacji molekuł w postaci zaburzenia antyferroelektrycznego porządku. Kąt azymutalny może się zmienić w odwrotnym kierunku w dwóch sąsiednich warstwach. Mechanizm ten jest zwany antyferroelektrycznym modem Goldstone'a lub modem antyfazowym. Kolejny mechanizm to fluktuacja kąta pochylenia - zwana antyferroelektrycznym modem miękkim oraz helikoidalny mod Goldstone'a będący rezultatem istnienia resztkowej antyferroelektrycznej polaryzacji  $\delta P$  wynikającej z niezupełnie kompensujących się spontanicznych polaryzacji sąsiednich warstw w komórce elementarnej. Może wystąpić jeszcze zaburzenie helisy antyferroelektrycznej w wyniku istnienia anizotropii dielektrycznej. Dynamika procesów relaksacyjnych w fazie antyferroelektrycznej, ze względu na złożoność obserwowanych widm dielektrycznych, nie została jeszcze jednoznacznie w literaturze określona. Powyższe uwagi, dotyczące procesów reorientacji molekularnej, zostały wypisane w oparciu o prace [55, 56, 57, 58, 59, 60]. W ortogonalnej fazie paraelektrycznej SmA może występować jeden proces kolektywny - mod miękki. Stabilność tej struktury (charakteryzującej się w przybliżeniu prostopadłym do warstwy ułożeniem molekuł) zależy od odpowiedniej siły określonej przez stałą elastyczną odpowiedzialną za fluktuacje molekuł - zmianę ich kąta pochylenia względem warstwy smektycznej. W pobliżu temperatury przejścia fazowego SmA - SmC\* odpowiednie siły wiążące lub stałe elastyczne odpowiedzialne za fluktuacje kąta pod wpływem energii termicznej, stają się miękkie i występuje niestabilność układu przejawiająca się szybko wzrastającą amplitudą fluktuacji. Każdy mod znajdujący się w pobliżu temperatury przejścia fazowego spełniający warunki:  $\epsilon(0) \rightarrow \infty$  oraz  $\omega \rightarrow 0$  jest modem miękkim. Należy jeszcze nadmienić, iż każdy z procesów pojawiających się w pobliżu przejścia z fazy pochyłonej do fazy ortogonalnej związany jest z efektem elektromechanicznym opisanym poniżej. Wymienione powyżej procesy kolektywne i mody molekularne mogą być obserwowane w badanym zakresie częstości metody stosowanej w pracy.

## 1.7 Odwrotny efekt piezoelektryczny

W pobliżu przejścia paraelektryk - ferroelektryk w smektykach chiralnych po przyłożeniu pola elektrycznego prostopadle do direktora możemy zaobserwować odwrotny efekt piezoelektryczny, który został początkowo wprowadzony przez Garoffa i Meyera jako efekt piezoelektryczny w ciekłych kryształach [61]. Odwrotny efekt piezoelektryczny związany jest z chiralnością związków i jest obecny nie tylko w ortogonalnych fazach smektycznych, (w których po przyłożeniu pola elektrycznego wzdłuż płaszczyzny smektycznej indukowane jest pochylenie) takich jak  $SmA^*$  [62],  $SmB^*$  lub  $SmE^*$  [63], ale także w pochylonych chiralnych smektykach, choć w tym drugim przypadku często jest niewidoczny przez ferroelektryczne właściwości związku.

Polega on na zmianie kąta pochylenia molekuł pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Pole to wywiera wpływ na rotację molekuł wokół ich długich osi powodując ustawienie się poprzecznych momentów dipolowych wzdłuż tego pola, wywołując tym samym zmianę polaryzacji próbki, a poprzez jej sprzężenie z kątem pochylenia molekuł i on ulega nieznacznej zmianie.

Odwrotny efekt piezoelektryczny ma oczywiście potencjalne znaczenie dla aplikacji wyświetlaczy, ponieważ umożliwia proste generowanie skali szarości i doskonałe właściwości kąta widzenia. Niestety, często wartości kątów nachylenia są raczej małe ( $\Theta_{ind} < 10^\circ$ ). W idealnym przypadku  $\Theta_{ind}$  powinien osiągnąć wartości bliskie  $45^\circ$  po obu stronach w kierunku polaryzatora w celu osiągnięcia maksymalnego kontrastu. Inną użyteczną właściwością efektu elektromechanicznego jest jego silna zależność indukowanego kąta nachylenia od temperatury, która jest opisana przez poniższe równanie:

$$\theta = \frac{\epsilon_0 \chi C}{\alpha(T_c - T)} E = eE \quad 1.34$$

gdzie:  $e$  jest współczynnikiem odwrotnego efektu piezoelektrycznego,  $\alpha(T_c - T) = a$  jest współczynnikiem pierwszego wyrazu w rozwinięciu Landaua swobodnej gęstości energii a  $T_c$  jest temperaturą przejścia między fazą  $SmA^*$  a fazą  $SmC^*$ . Czas reakcji odwrotnego efektu piezoelektrycznego znajduje się w zakresie mikrosekund i nie zależy od amplitudy przyłożonego pola elektrycznego.

Występowanie tego efektu jest najczęściej rejestrowane w postaci „ogona” na wykresie zależności  $P_S(T)$  lub  $\theta(T)$ .

## 2. TECHNIKI BADAWCZE

Badania, jakie należy wykonać dla nowo zsyntetyzowanych związków, to w pierwszej kolejności określenie polimorfizmu, czyli rodzaju występowania faz oraz wyznaczenie podstawowego parametru termodynamicznego – temperatury przejść fazowych. Dlatego też istotnym etapem pomiaru było wstępne potwierdzenie diagramów fazowych polegające na obserwacji tekstur za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego. Głównymi metodami w przeprowadzonych badaniach były spektroskopia podczerwieni i modelowanie molekularne (DFT). Równoległe z pomiarami w podczerwieni prowadzone były badania elektrooptyczne, takie jak: pomiar kąta pochylenia molekuł przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego, pomiar polaryzacji spontanicznej oraz pomiar dwójłomności optycznej. W badaniach elektrooptycznych stosowane pole elektryczne pozwoliło na dokładne określenie właściwości mezofaz. Wykorzystano również dynamiczną metodę dielektryczną do zbadania procesów relaksacyjnych.

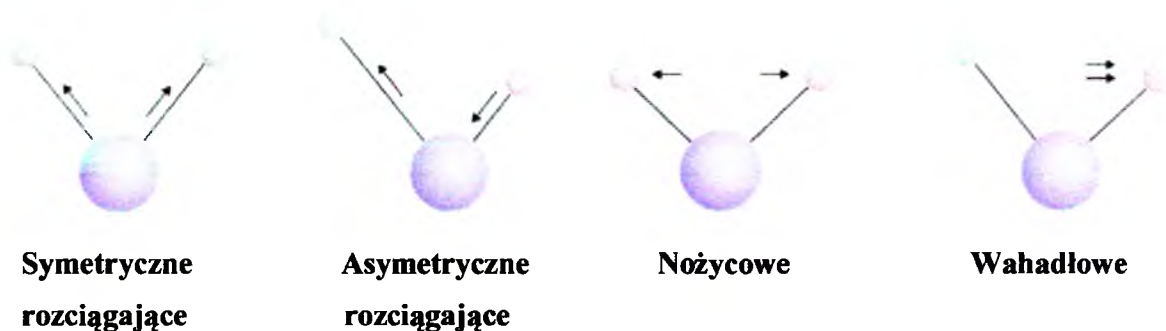
### 2.1 Spektroskopia środkowej podczerwieni. Reguły wyboru

Analiza widm spektroskopowych jest najczęściej stosowaną metodą badań związków organicznych. Zmiany intensywności pasm wibracyjnych pozwalają na uzyskanie informacji dotyczących polimorfizmu, charakteru przejść fazowych oraz wiązań w cząsteczkach. W niniejszej pracy wykorzystano spektroskopię absorpcyjną środkowej podczerwieni, jako główną metodę badawczą. Zakres środkowej podczerwieni, najczęściej wykorzystywany i niosący najwięcej szczegółowych informacji, odpowiada zakresowi długości fali ok. 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  (2,5 - 25  $\mu\text{m}$ ). Spektroskopia ta dotyczy zmian energetycznych zachodzących w wiązaniach, związanych z oscylacją wiązań (wydłużanie i skracanie się wiązań z określoną amplitudą i częstotliwością), jak również ich deformacją (zmiany kąta między danym wiązaniem a określonym elementem cząsteczki - innym wiązaniem czy płaszczyzną pierścienia lub wiązania podwójnego). Każda z tych zmian wiąże się z pochłonięciem odpowiedniego kwantu energii, czyli zdolnością absorpcji promieniowania podczerwonego o ściśle określonej długości fali. W układzie rzeczywistym wszystkie molekuły wykonują szereg mniej lub bardziej skomplikowanych, drgających ruchów własnych. Są one od siebie niezależne i nie oddziałują na siebie energetycznie, czyli są wzajemnie ortogonalne.



Ortogonalne drgania własne są drganiami normalnymi i charakteryzują się jednoczesnym ruchem wszystkich zębów atomowych molekuly zachodzących z jednakową częstością i w zgodnej fazie. Istnieje kilka kryteriów podziału drgań normalnych. Drgania zmieniające długości wiązań nazywamy drganiami rozciągającymi (ang. *stretching*). Drgania zmieniające kąty nazywamy drganiami zginającymi lub deformacyjnymi, wśród których wyróżniamy drgania nożycowe (ang. *scissoring*) i wahadłowe (ang. *rocking*), które jednocześnie są drganiami w płaszczyźnie, oraz wachlarzowe (ang. *wagging*) i skręcające (ang. *twisting*), które są drganiami poza płaszczyznę. Według innego kryterium drgania dzielą się na: drgania w płaszczyźnie (ang. *in plane*) i poza płaszczyznę (ang. *out of plane*). Ważne kryterium podziału stanowi symetria wychyleń. Tu drgania dzielimy na symetryczne i asymetryczne [64]. Omówione drgania przedstawia poniższy rysunek.

#### W płaszczyźnie:



#### Poza płaszczyznę:



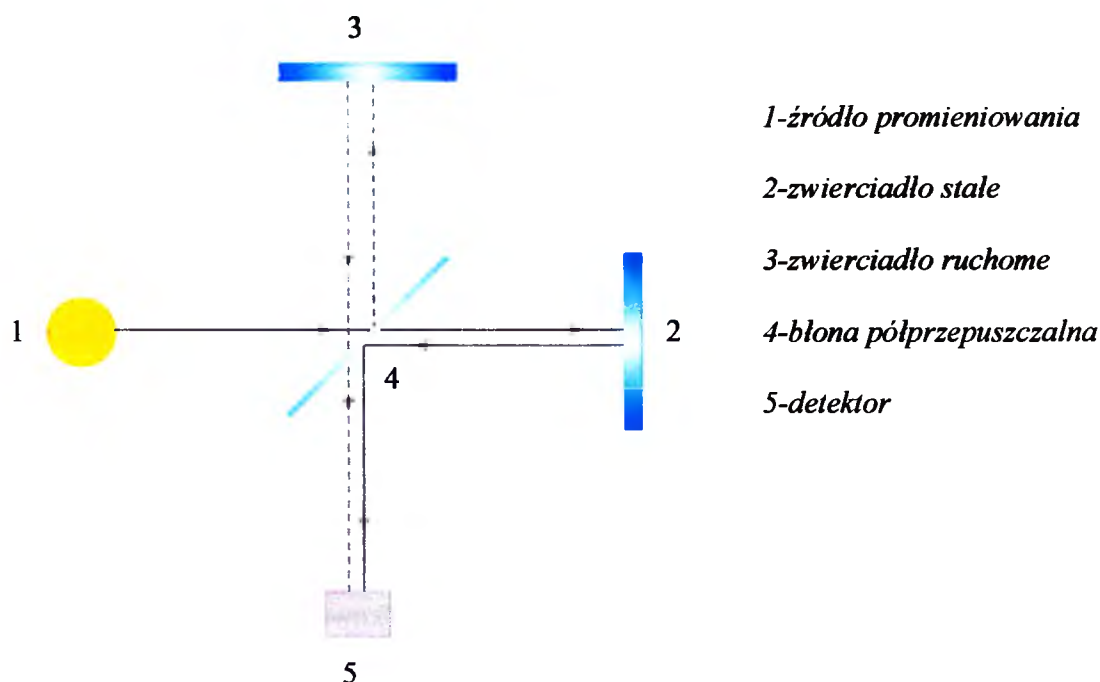
Rysunek 2.1 Rodzaje drgań grupy atomów w większych molekułach

Metoda uzyskiwania widma jest szybka i dokładna. Polega ona na tym, że ze źródła promieniowania jedna wiązka promieniowania, w której występują wszystkie długości fali z zakresu podczerwieni przechodzi przez próbkę. Następnie detektor mierzy absorpcję promieniowania względem drugiej, nie przechodzącej przez próbkę wiązki z tego samego

źródła. Wielkość  $A = -\log \frac{I}{I_0}$  zwana jest absorpcją i jest bezwymiarowa, natomiast stosunek intensywności  $I/I_0$  zwany jest transmitancją.

W badaniach korzystano ze spektrometru fourierowskiego Bio-Rad FTS-6000 sprzężonego z mikroskopem podczerwieni UMA500 (zakres  $4000 \div 740 \text{ cm}^{-1}$ ). Pomiary wykonywane były w zakresie środkowej podczerwieni (zakres  $6000 \div 700 \text{ cm}^{-1}$ ).

Zasadnicza różnica między spektrometrem fourierowskim a klasycznymi spektrometrami jest taka, że elementy dyspersyjne zastępuje tu układ interferometryczny. A następnie dokonywana jest analiza fourierowska wyznaczonego interferogramu, dzięki czemu uzyskuje się widmo [65]. Spektrometr wyposażony jest w dwa rodzaje detektorów podczerwieni: chłodzony ciekłym azotem MCT (ang. *Mercury Cadmium Telluride*) i chłodzony ogniwami Peltiera DTGS (ang. *Deuterated Tri-Glycine Sulfate*). Zasadniczą częścią spektrometru fourierowskiego jest interferometr Michelsona. Na poniższym rysunku przedstawiony został uproszczony schemat tego interferometru:



Rysunek 2.2 Schemat dwuwieżkowego interferometru Michelsona

Monochromatyczne światło ze źródła pada na półprzezroczyste zwierciadło, gdzie rozdziela się na dwie wiązki. Jedna z nich pada na zwierciadło stałe, druga na zwierciadło ruchome, w celu zarejestrowania intensywności w funkcji różnicy dróg optycznych. Po odbiciu obie wiązki wracają do półprzezroczystego zwierciadła i zachodzi interferencja.



W wyniku interferencji, dwóch wiązek biegnących w kierunku detektora, uzyskujemy interferogram, który jest zależnością intensywności od położenia zwierciadła. Widmo wiązki uzyskujemy przez wykorzystanie transformaty Fouriera.

Kształt i położenie pasm spektralnych może ulegać zmianie pod wpływem zmian temperatury badanej próbki, głównie w wyniku zmian zachodzących w przejściach fazowych. Widma związków wieloatomowych są bardzo złożone, dlatego pasma absorpcyjne podlegające analizie powinny być dobrze odseparowane od pozostałej części widma. W praktyce wybiera się pasmo czy grupę pasm, a ich przypisanie do drgań molekuł otrzymuje się dzięki symulacji komputerowej. Do analizy wybranego pasma absorpcyjnego stosuje się funkcję Voigta (splot matematyczny funkcji Gaussa i Lorentza) a właściwie jej postać matematyczną, opisującą absorbancję integralną.

### 2.1.1. Absorbancja a parametry porządku

W prowadzonych badaniach do wyznaczenia stopnia uporządkowania w określonych fazach smektycznych wykorzystano metodę spektroskopii podczerwieni. Obliczanie parametrów porządku należy rozpocząć od wyznaczenia absorbancji. Poszczególne składowe absorbancji w układzie laboratoryjnym wyrażone zostaną w funkcji dipolowego momentu przejścia za pomocą następującej relacji [66]:

$$\begin{aligned} A_x/A_0 &= 1 + (S - P)(\frac{3}{2}\sin^2 \beta - 1) + \frac{1}{2}(D - C)(\sin^2 \beta \cos 2\phi) \\ A_y/A_0 &= 1 + (S + P)(\frac{3}{2}\sin^2 \beta - 1) + \frac{1}{2}(D + C)(\sin^2 \beta \cos 2\phi) \\ A_z/A_0 &= 1 + S(2 - 3\sin^2 \beta) - D\sin^2 \beta \cos 2\phi \end{aligned} \quad 2.1$$

gdzie  $A_0 = (A_x + A_y + A_z)/3$  jest średnią absorbancją lub absorbancją rejestrowaną w fazie izotropowej przy całkowitym braku uporządkowania molekuł, a kąty  $\beta$  i  $\phi$  kątami Eulera, określają orientację dipolowego momentu przejścia w układzie molekularnym, a S, D, P i C to parametry porządku, które określają stopień uporządkowania molekuł ze względu na symetrię fazy i umożliwiają opis anizotropii ciekłych kryształów. Parametry te tworzą macierz uporządkowania Saupego i zdefiniowane zostały w tabeli 2.1.

Tabela 2.1 Charakterystyka parametrów porządku. Dolne indeksy oznaczają osie układu molekularnego, zaś indeksy górne oznaczają osie w układzie laboratoryjnym

Parametr porządku	Definicja parametru	Opis parametru
S	$S \equiv S_{zz}^z$	jednoosiowy parametr porządku określający stopień uporządkowania długich osi molekularnych, zwany często nematycznym
D	$D \equiv S_{xx}^z - S_{yy}^z$	parametr dwuosiowości określający uporządkowanie krótkich osi molekuł dwuosiowych
P	$P \equiv S_{zz}^x - S_{zz}^y$	parametr dwuosiowości fazy, opisuje anizotropię uporządkowania długich osi molekuł
C	$C \equiv (S_{xx}^x - S_{yy}^x) - (S_{xx}^y - S_{yy}^y)$	parametr, który zawiera informacje o dwuosiowości fazy i dwuosiowości molekuł

Wyznaczenie wszystkich parametrów porządku wymaga sporządzenia dwóch próbek uporządkowanych w orientacji homeotropowej i planarnej. W uporządkowaniu homeotropowym całkowitą absorbancję promieniowania przechodzącego przez próbkę można wyrazić w uproszczonej postaci:

$$A_h / A_0 = (A_x + A_y) / 2 A_0 = 1 + S \left( \frac{3}{2} \sin^2 \beta - 1 \right) + \frac{1}{2} D (\sin^2 \beta \cos 2\phi) \quad 2.2$$

W powyższym równaniu występuje zależność absorbancji jedynie od dwóch parametrów porządku S i D. Dla pasm równoległych dipolowy moment przejścia jest równoległy do długiej osi molekuły, a wartość kąta  $\beta$  jest bliska zeru, dlatego zgodnie z równaniem 2.2 parametr porządku S wynosi:

$$S = 1 - A \quad 2.3$$

Jeżeli rozkłady krótkich osi x oraz y są różne ( $S_{xx} \neq S_{yy}$ ), rozpatruje się tzw. dwuosiowy charakter uporządkowania molekuł, czyli parametr porządku D. Należy wówczas porównać ze sobą dwa pasma absorpcyjne, najlepiej o wyrażnie różnym kącie  $\beta$ . W ten sposób mamy dwa równania z dwiema niewiadomymi S i D. Następnie parametr D wyznaczany jest bezpośrednio z równania 2.2. Dla kąta azymutalnego przyjmuje się wartość  $\phi = 0^\circ$ , ustalając w ten sposób kierunek dla dipoli związanych z daną grupą molekuły w płaszczyźnie z-x układu molekularnego (dla  $\phi = 90^\circ$  dipol w płaszczyźnie z-y).

## 2.2 Metody elektrooptyczne

### 2.2.1 Metoda pomiaru dwójłomności optycznej

Najczęściej stosowanymi metodami pomiaru dwójłomności optycznej są metody interferencyjne [67,68,69]. Stosowana w pracy metoda pomiaru dwójłomności optycznej polegała właśnie na rejestracji obrazu interferencyjnego światła białego przechodzącego przez warstwę badanego materiału. Sam proces przygotowania próbki do pomiaru dwójłomności został opisany w rozdziale 3.2. Zbudowaną i napełnioną ciełym krysztalem celkę umieszcza się pomiędzy polaryzatorem a analizatorem na stoliku optycznego mikroskopu polaryzacyjnego (rysunek 2.3). Światło z zakresu widzialnego, przechodzące przez jednorodnie uporządkowane warstwy ciekłego kryształu, zostaje rozszczepione na dwie wiązki: promień nadzwyczajny, którego kierunek polaryzacji pokrywa się z kierunkiem osi optycznej ciekłego kryształu oraz promień zwyczajny o kierunku polaryzacji prostopadłym do tej osi. Te dwa promienie załamują się pod różnymi kątami, a następnie nakładają się na siebie, tworząc obraz interferencyjny. A zatem dwójłomność to wartość różnicy współczynnika załamania promienia nadzwyczajnego  $n_e$  i współczynnika załamania promienia zwyczajnego  $n_o$ .



Rysunek 2.3 Schemat działania mikroskopu polaryzacyjnego

W ramach pracy badane były fazy smektyczne, które są optycznie dodatnie, czyli takie w których współczynnik załamania promienia nadzwyczajnego  $n_e$  jest większy od współczynnika załamania promienia zwyczajnego  $n_o$ . Badania dotyczyły faz optycznie dodatnich, zarówno faz smektycznych jednoosiowych, jak np. faza SmA oraz dwuosiowych, jak np. faza SmC\* czy SmC\*<sub>A</sub>. Różnica polega na tym, że w materiale jednoosiowym podczas załamania promień wchodzący rozdziela się na dwa, wtedy jeden z nich to promień zwyczajny, drugi to promień nadzwyczajny. Natomiast w substancji dwuosiowej oba promienie zachowują się jak promienie nadzwyczajne.

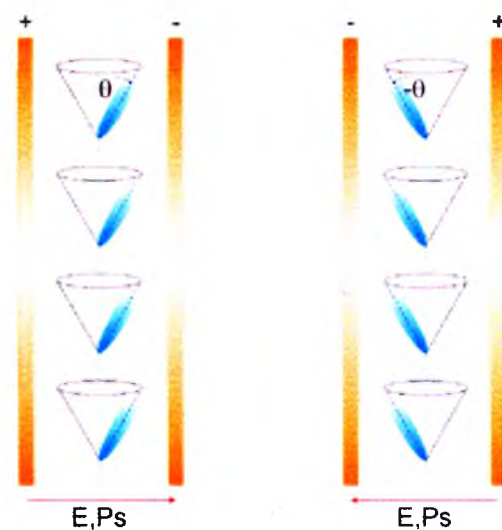
Opracowanie wyników polega na dopasowaniu zależności Fresnela [71,72] do otrzymanego widma.

$$I(\lambda) = I_0 \sin^2 2\theta \sin^2 \left( \frac{\pi d \Delta n(\lambda)}{\lambda} \right) \quad 2.4$$

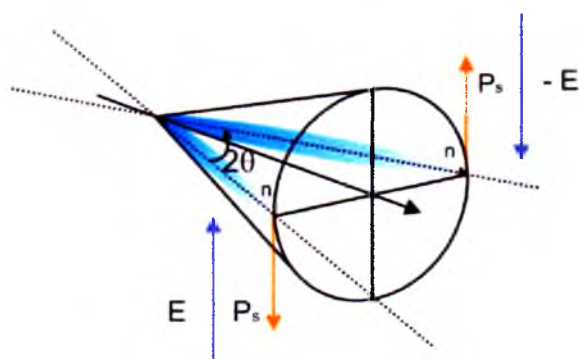
gdzie:  $I_0$  jest natężeniem padającego światła,  $\theta$  jest kątem między rzutem direktora na powierzchnie warstwy ograniczającej, a płaszczyzną polaryzacji padającego światła,  $d$  jest grubością badanej próbki,  $\lambda$  jest długością fali padającego światła, a  $\Delta n$  dwójłomnością optyczną. Obliczenie wartości dwójłomności optycznej wymaga uwzględnienia funkcyjnej zależności dyspersji współczynnika załamania oraz znajomości grubości próbki. Pomiary dwójłomności optycznej odbywały się z wykorzystaniem Spektroskopu Avantes wyposażonego w lampę halogenową oraz zestaw światłowodów służących do pomiaru metodą zarówno transmisji jak i odbicia światła widzialnego.

### 2.2.2 Metoda optyczna wyznaczania kąta pochylenia molekuł w fazie SmC\*

W niniejszej pracy w celu zbadania pochylenia molekuł w fazie ferroelektrycznej zastosowano pomiar zmiany kierunku osi optycznej próbki wywołanej przyłożeniem pola elektrycznego. Pod wpływem pola elektrycznego ciekły kryształ tworzy monodomenę, a zatem pod mikroskopem polaryzacyjnym obserwujemy jednorodną teksturę. Pole elektryczne o odpowiednio dużej wartości powoduje rozwinięcie struktury helikoidalnej, co sprawia, że wtedy molekuły i oś optyczna pochyłają się w tym samym kierunku (rysunek 2.4). Optyczny kąt pochylenia molekuł w fazie SmC\* pokrywa się z kierunkiem uporządkowania molekuł.



Rysunek 2.4 Schemat przełączania w elektrooptycznej komórce pomiarowej



drugie położenie osi optycznej

pierwsze położenie osi optycznej

Rysunek 2.5 Zmiana położenia osi optycznej podczas reorientacji molekuł polem elektrycznym

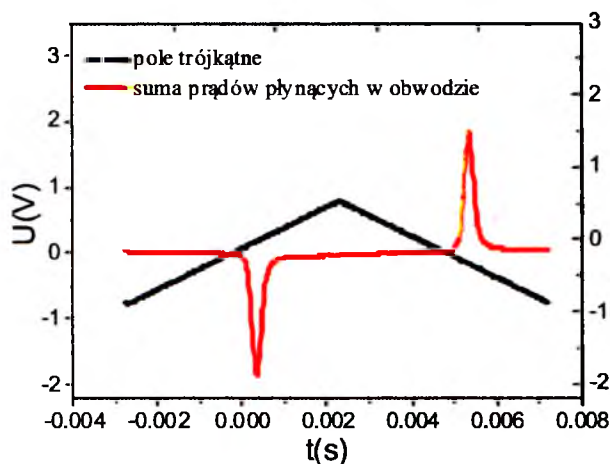
Podczas przełączania molekuly wykonują ruch po poboczniczy stożka, czyli zmienia się kąt  $\varphi$ , natomiast kąt  $\theta_0$  nie zmienia się. Zmiana kąta  $\varphi$  powoduje zmianę kąta między директором i płaszczyzną polaryzacji polaryzatora o  $2\theta$  (rysunek 2.5). Optyczny kąt pochylenia molekuł uzyskujemy, zmieniając polaryzację, czyli oś optyczna ulega zmianie o kąt  $2\theta$ . Próbką ciekłego kryształu jest aktywna optycznie, co powoduje skręcenie płaszczyzny polaryzacji, a wtedy w okularze mikroskopu obserwujemy jasny obraz. Zmianę jasności domeny można korygować, obracając stolik obrotowy, do którego przymocowana jest próbka. Położenie stolika można odczytywać z dokładnością do  $0.1^\circ$ . Mierzmy zmianę położenia osi optycznej przy zmianie polaryzacji napięcia. Połowa tak zmierzonego kąta odpowiada pochyleniu direktora w danej fazie.

Wyznaczając kąt pochylenia danej fazy, należy dobrze uporządkować badany materiał, przykładając pole elektryczne do komórki pomiarowej już w fazie SmA oraz wolno schładzając na granicy przejścia od fazy izotropowej do fazy SmA. Aby uniknąć odwrotnego efektu piezoelektrycznego, który wywołuje zmianę kąta pochylenia molekuł pod wpływem pola elektrycznego, na granicy przejścia para – ferroelektryk przykładana jest pole o odpowiednio małej wartości, ale wystarczającej, by rozwinąć helisę. W niższych temperaturach w fazach ferri- oraz antyferroelektrycznych konieczne jest przyłożenie większego pola elektrycznego, by w pełni rozwinąć helisę, ponieważ wzrasta wtedy stała elastyczna i lepkość.

### 2.2.3 Pomiar polaryzacji spontanicznej

W celu zaobserwowania spontanicznej polaryzacji, podobnie jak przy pomiarze pochylenia molekuł, konieczne jest rozwinięcie helisy, np. za pomocą przyłożonego równoległe do warstw smektycznych odpowiednio silnego pola elektrycznego. Do pomiaru zastosowano metodę rejestracji prądu odwrócenia polaryzacji, stosowaną zwykle dla trójkątnego przebiegu napięcia (ang. *reversal current method*) [73].

Pole o charakterze trójkątnym narasta liniowo w funkcji czasu. Prąd ładowania kondensatora wyrażony wzorem  $i_C(t) = C \frac{dU(t)}{dt}$  jest wartością stałą, a prąd jonowy rośnie proporcjonalnie do wartości potencjału pola. Sumując wszystkie prądy płynące w obwodzie, uzyskujemy przebieg przedstawiony na rysunku 2.6.

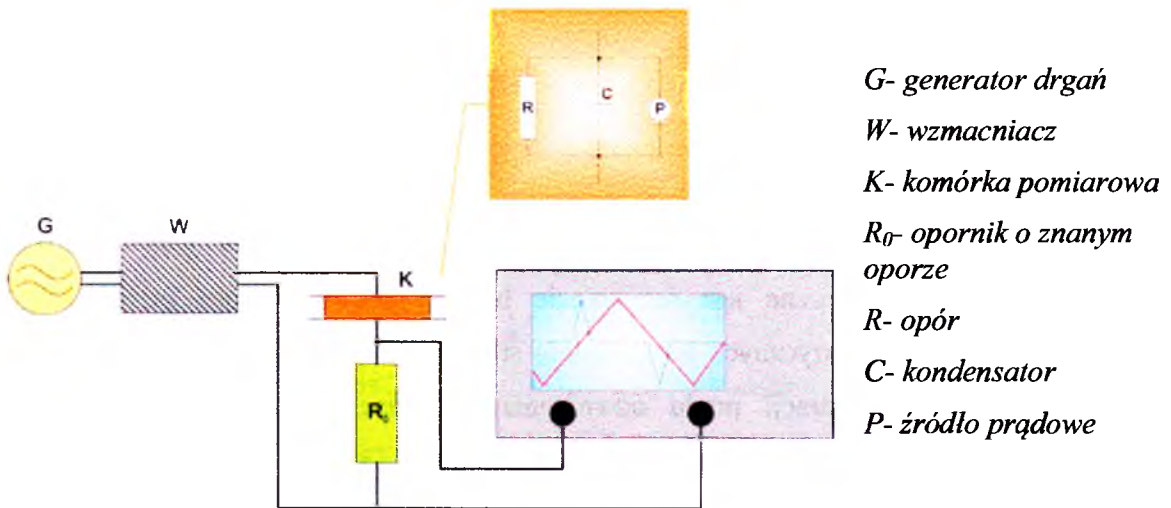


Rysunek 2.6 Przykładowy przebieg obserwowany na monitorze oscyloskopu podczas pomiaru polaryzacji spontanicznej metodą fali trójkątnej



Obniżenie temperatury poniżej temperatury przejścia  $T_C$  prowadzi do powstania spontanicznej polaryzacji  $P_S$ , charakteryzującej się trwałym uporządkowaniem dipoli dielektryka. W samej temperaturze przejścia  $T_C$  obserwuje się wyraźny wzrost polaryzacji, a powyżej temperatury  $T_C$ , ze względu na dużą energię ruchu cieplnego, polaryzacja spontaniczna ustępuje.

Schemat układu pomiarowego służącego do wyznaczenia polaryzacji spontanicznej  $P_S$  przedstawiony został na rysunku 2.7:



Rysunek 2.7 Schemat aparatury pomiarowej

Badany materiał umieszczono w komórce pomiarowej, izolowanej zarówno termicznie jak i elektrycznie. Celka połączona była szeregowo z opornikiem o znanym oporze  $R_0$ . Do tak zbudowanego układu doprowadzone było zmienne napięcie o przebiegu trójkątnym, uzyskane z funkcyjnego generatora drgań, o odpowiednio regulowanej częstotliwości i amplitudzie napięcia. Dodatkowo napięcie to było odpowiednio wzmacnione w celu uzyskania amplitudy wystarczającej do całkowitego nasycenia polaryzacji. Wyznaczenie prądu odpowiedzi płynącego przez próbkę było możliwe dzięki rejestracji spadku napięcia na znanym oporze. Rejestracji dokonano za pomocą cyfrowego oscyloskopu.

Samą komórkę pomiarową, zawierającą ciekły kryształ, również traktuje się jako układ równolegle połączonych trzech elementów: oporu  $R$ , pojemności  $C$  oraz źródła prądowego  $P$  związanego ze spontaniczną polaryzacją próbki.

Po przyłożeniu napięcia, stosując trójkątne pole elektryczne, możliwe jest wyznaczenie prądu płynącego przez próbkę, zmiany natężenia prądu zostały wykorzystane



do określenia wartości  $P_S$ . Prąd płynący przez komórkę pomiarową składa się z trzech wkładów, stanowi on sumę prądu omowego związanego ze skończonym oporem próbki (proporcjonalnego do przyłożonego napięcia)  $i_R(t)$ , prądu odpowiadającego prądowi ładowania kondensatora  $i_C(t)$  (liniowo zależnego od czasu) oraz prądu związanego z odwróceniem polaryzacji  $i_P(t)$  badanego ciekłego kryształu [74]:

$$i(t) = i_R(t) + i_C(t) + i_P(t) = \frac{U(t)}{R} + C \frac{dU(t)}{dt} + \frac{dQ_P}{dt} \quad 2.5$$

gdzie:  $R$  oznacza opór,  $C$  pojemność a  $Q_P(t)$  oznacza wielkość ładunku elektrycznego indukowanego w procesie reorientacji makroskopowej polaryzacji próbki.

W celu obliczenia polaryzacji spontanicznej konieczne było odseparowanie składowej prądu odwrócenia  $I_P(t)$  od tła, związanego z prądem przepływu jonów i prądem ładowania kondensatora. Ponieważ odjęcie tła nie jest zadaniem łatwym, dlatego też dla uproszczenia wybrano trójkątny kształt przyłożonego napięcia. Następnie całkując powierzchnię pod pikiem zgodnie ze wzorem:

$$P_S = \frac{A}{2S} = \frac{1}{2S} \int I_P(t) dt \quad 2.6$$

gdzie:  $A$  jest obliczoną powierzchnią pod pikiem prądowym w danej temperaturze, a  $S$  oznacza powierzchnie elektrody komórki pomiarowej, można obliczyć spontaniczną polaryzację. Wyrażenie  $\int I_P(t) dt$  opisuje ładunek elektryczny przepływający przez komórkę pomiarową w czasie, a występujący w wyrażeniu czynnik 2 jest związany ze zmianą polaryzacji z  $P_S$  na  $-P_S$ .

Przy wyznaczaniu spontanicznej polaryzacji istotne jest, aby dobrać częstotliwość sygnału wymuszającego w taki sposób, by polaryzacja orientacyjna molekuł nadążała za zmianami przyłożonego pola elektrycznego, ale jednocześnie tak, aby jony w jak najmniejszym stopniu reagowały na zmiany przykładanego pola, ponieważ wtedy wkład od prądów jonowych wpływa na prąd depolaryzacji  $I_P(t)$  i utrudnia on opracowanie wyników pomiarów.

## 2.3 Spektroskopia dielektryczna w zakresie niskich częstotliwości - badania procesów dynamicznych

Relaksacja dielektryczna to zjawisko związane z opóźnieniem reakcji układu na zmianę zewnętrznego pola elektrycznego. Z zachowania dielektryka w zmiennym zewnętrznym polu elektrycznym możemy uzyskać informacje o dynamice orientacyjnej dipolowych molekuł w badanym układzie. Pomiar przenikalności elektrycznej  $\epsilon'$  oraz strat dielektrycznych  $\epsilon''$  dostarcza istotnych informacji dotyczących dynamicznego zachowania molekuł. Dla odtworzenia przebiegu obu krzywych wykonano pomiary zespolonej przenikalności elektrycznej. Mierząc  $\epsilon''$  w zależności od częstotliwości pola zewnętrznego obserwuje się piki relaksacyjne. Można im przyporządkować określone kolektywne procesy reorientacji molekularnej oraz można wyznaczyć parametry tych modów, a mianowicie ich częstotliwości lub czasy relaksacji oraz ich amplitudy.

Pomiary przenikalności dielektrycznej zostały wykonane na układzie pomiarowym gdzie głównym elementem był mostek do pomiarów dielektrycznych o szerszym zakresie częstotliwości od 5 Hz do  $10^7$  Hz. Komórkę pomiarową z badaną próbką umieszczono w piecyku, który umożliwiał regulację temperatury próbki. Pomiary wykonano dla wszystkich badanych związków w całym zakresie temperatury, ze szczególną uwagą w pobliżu przejścia SmA-SmC\*. Do badanego materiału przykładano napięcie mierzące, sinusoidalnie zmienne o amplitudzie od 0.25 V do 1 V. Napięcie mierzące przykładane było również jednocześnie z polem podkładu o wartościach od 0.5 V do 12 V. Pomiary spektroskopii dielektrycznej wykonywane zostały w celkach komercyjnych o grubości 25  $\mu\text{m}$ . Zespoloną przenikalność elektryczną mierzono dla orientacji planarnej molekuł w komórce pomiarowej.

Ponieważ obserwowane procesy charakteryzowały się pewnym rozkładem czasów relaksacji, ich wyznaczenie oraz wyznaczenie amplitud relaksacji wykonywane było w oparciu o formalizm opracowany przez K. Cole i R. H. Cole. Aby odtworzyć eksperymentalną absorpcję i dyspersję dielektryczną w funkcji częstotliwości pola mierzącego dopasowywano sumę 4 funkcji Cole–Cole uwzględniając również przewodnictwo jonowe  $\sigma$  próbki [59].

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + \sum_i \frac{\Delta\varepsilon_i}{1 + (i\omega\tau_i)^{1-\alpha_i}} + \frac{\sigma}{i\omega} \quad 2.7$$

gdzie  $\alpha$  jest parametrem rozkładu czasów relaksacji,  $\Delta\varepsilon$  określa amplitudę obserwowanego piku i zwany jest inkrementem elektrycznym,  $\tau$  jest czasem relaksacji modu, natomiast wskaźnik  $i$  numeruje obserwowane procesy.

Parametry modów - amplitudy i czasy relaksacji uzyskane z dopasowania do punktów pomiarowych urojonej części przenikalności elektrycznej  $\varepsilon''$ , wielkości przedstawionej w równaniu 2.7.

### 3. METODYKA BADAŃ

#### 3.1 Wstępna charakterystyka badanych w pracy związków ciekłokrystalicznych

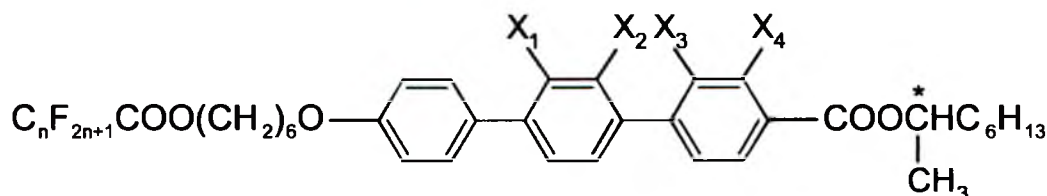
Na potrzeby niniejszej pracy wybrano do badań grupę ciekłych kryształów z trójfenylowym rdzeniem wykazujących właściwości ferroelektryczne. Cała seria ciekłokrystalicznych materiałów została syntetyzowana przez grupę prof. Romana Dąbrowskiego w Instytucie Chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie i pochodzi z szeregu homologicznego (S) -4 „[n-(alkanoiloksy) heksylo-1-oksy] -4 - (1-metylheptyloxy carbonyl) trifenylen (oznaczona skrótem nF6T). Przedmiotem badań były związki, dla których w obrębie pojedynczej molekuly wyróżnić można sztywny trójpierścieniowy rdzeń ze zmienną ilością podstawników fluorowych i elastyczne łańcuchy na obu końcach molekuly. Po lewej stronie rdzenia umiejscowiony jest łańcuch  $-(CH_2)_6O-$ , który przez grupę karboksylową  $-COO-$  połączony jest z łańcuchem alkilowym zawierającym podstawniki fluorowe  $C_nF_{2n+1}$ . Natomiast po prawej stronie rdzenia znajduje się łańcuch alkilowy  $-C_6H_{13}$  z asymetrycznym atomem węgla  $-C^*H(CH_3)$ , który przez grupę karboksylową  $-COO-$  połączony jest z częścią rdzeniową molekuly (rysunek 3.1).

Badane związki są częściowo fluorowane, posiadają od 2 do 7 atomów węgla i od 5 do 15 atomów fluoru w łańcuchu alifatycznym. Badane związki szeregu homologicznego różnią się również miejscem podstawienia atomów fluoru w mezogenie. Oczekując istotnego wpływu tych podstawników na fizyczne właściwości faz ciekłokrystalicznych badano między innymi wpływ długości fluorowanego łańcucha alkilowego. Przykładem może być wpływ obecności fluorowanego fragmentu w łańcuchu na występowanie faz skośnych.

Podstawienie fluoru w łańcuchu zwiększa pochylenie molekuł, a w konsekwencji zmniejsza grubość warstw smektycznych, powoduje również uzyskiwanie faz antyferroelektrycznych  $SmC_A^*$  w dużym przedziale temperatur [75]. W porównaniu z wodorowymi odpowiednikami tych związków, wykazują one znacznie silniejszy wpływ na orientację pozostałych fragmentów molekuly względem warstwy smektycznej. Ich

obecność wpływa na pochylenie części rdzeniowej molekuly, co sprawia, że materiały te wykazują tendencję do samoistnego porządkowania się w orientacji planarnej. Natomiast fluor podstawiony w pierścieniu poprawia stabilność rdzenia.

Na rysunku 3.1 przedstawiono ogólny wzór strukturalny badanych związków ciekłokrystalicznych.



Rysunek 3.1 Ogólny wzór strukturalny badanych związków ciekłokrystalicznych

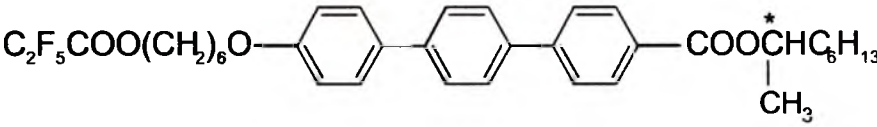
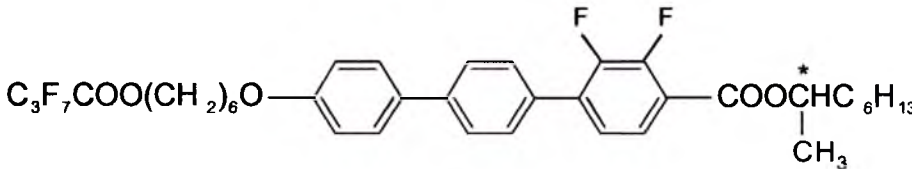
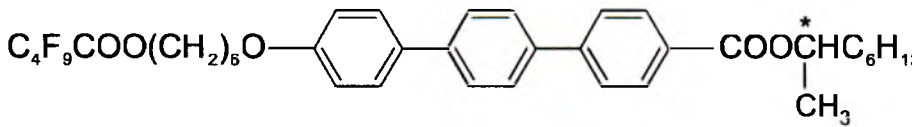
2F6T	$X_1, X_2, X_3, X_4 = H$
4F6T	$X_1, X_2, X_3, X_4 = H$
5F6T (2F)	$X_1, X_2, X_3 = H; X_4 = F$
3F6T (2,3F)	$X_1, X_2 = H; X_3, X_4 = F$
4F6T (2,3F)	$X_1, X_2 = H; X_3, X_4 = F$
7F6T (2',3'F)	$X_1, X_2 = F; X_3, X_4 = H$

nF6T	(S)-4''[6-(perfluoroalkanoyloxy)hexyl-1-oxy]-4-(1-metylheptyloxy carbonyl)terphenyl
nF6T(2,3F)	(S)-4''[6-(perfluoroalkanoyloxy)hexyl-1-oxy]-2,3-difluoro-4-(1-metylheptyloxy carbonyl)terphenyls
nF6T(2F)	(S)-4''[6-(perfluoroalkanoyloxy)hexyl-1-oxy]-2-fluoro-4-(1-metylheptyloxy carbonyl) terphenyls
nF6T(2',3'F)	(S)-4''[6-(perfluoroalkanoyloxy)hexyl-1-oxy]-2',3'-difluoro-4-(1-metylheptyloxy carbonyl) terphenyls

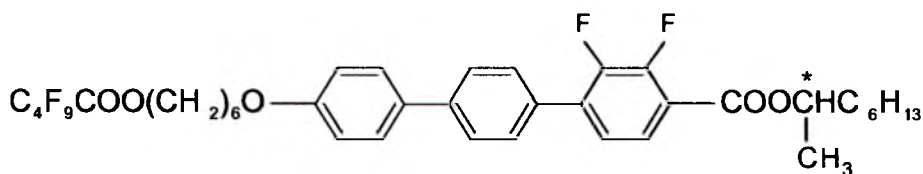
W tabeli 3.1 zestawiono struktury molekularne wraz z temperaturami i entalpiami przejść fazowych badanych związków.

Tabela 3.1 Skrót związku i jego masa molowa, wzór strukturalny oraz temperatury i entalpie przejść fazowych badanych związków.

Temperatury przejść fazowych wyznaczono wstępnie na podstawie obserwacji tekstur pod mikroskopem polaryzacyjnym, a entalpie zostały zaczerpnięte z publikacji [76]

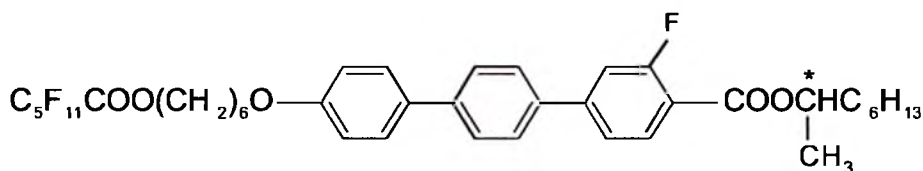
<b>Skrót związku</b> <b>Masa molowa</b> <b>(g/mol)</b>	<b>Struktura molekularna</b> <b>Temperatury (K) i entalpie (J/mol) przejść fazowych</b>
<b>2F6T</b> 648,72	 <p><b>CrI 376 CrII 391,5 SmC<sub>A</sub>* 405 SmC* 413 SmA* 416,5 Izo</b></p> <p>8880      17800      60      3870      1720</p>
<b>3F6T (2,3F)</b> 734,76	 <p><b>Cr 343K SmC<sub>A</sub>* 355K SmC* 368K SmA* 381K Izo</b></p> <p>22130      35      1030      2970</p>
<b>4F6T</b> 748,72	 <p><b>Cr 388K SmC<sub>A</sub>* 410K SmA* 429K Izo</b></p> <p>25730      1815      3235</p>

**4F6T (2,3F)**  
784,77



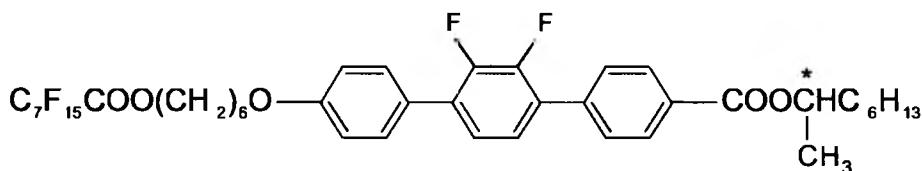
**Cr 347,5K SmC<sub>A</sub>\* 367,5K SmC\* 370K SmA\* 385K Izo**  
27300                      60                      810                      3350

**5F6T (2F)**  
816,79



**Cr 367,5K SmC<sub>A</sub>\* 385,5K SmC\* 387K SmA\* 413K Izo**  
16300                      30                      1560                      2530

**7F6T (2',3'F)**  
934,8



**Cr 311K SmC<sub>A</sub>\* 334,5K SmC\* 352,5K SmA\* 378,5K Izo**  
25000                      *a*                      160                      4900

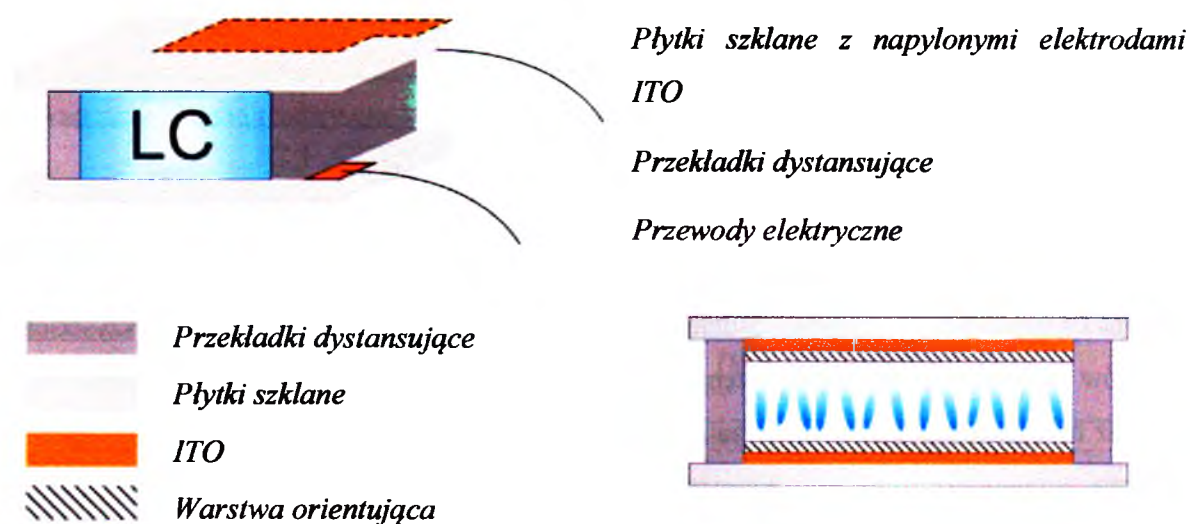
*a-Przejście fazowe nie obserwowane podczas pomiarów DSC, temperatura przejść fazowych została wyznaczona przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego.*

We wszystkich badanych związkach występuje sekwencja faz Izo-SmA\*-SmC\*-SmC<sub>A</sub>\*-Cr. Dla związku 4F6T fazę SmC\* zidentyfikowano dopiero po dokładnej analizie wszystkich wyników pomiarów. Analizując wstępny diagram przejść fazowych badanych związków ale również na podstawie prac [76,77] zauważyć można, że podstawniki fluorowe w mezogenie obniżają temperaturę topnienia. Najniższą temperaturę topnienia ma związek 7F6T(2',3'F), z dwoma fluorami podstawionymi w środkowym benzenie. Temperatura topnienia stopniowo zwiększa się gdy łańcuchy alkilowe związku stają się krótsze [77].



### 3.2 Opis przygotowania komórki pomiarowej

Duże znaczenie dla jakości pomiarów ma sposób przygotowania komórki pomiarowej. Aby uzyskać wartościowe informacje o uporządkowaniu i właściwościach ciekłych kryształów, potrzebna jest starannie i precyzyjnie przygotowana próbka. Znaczący wpływ na kształtowanie się porządku orientacyjnego mają defekty struktury ciekłego kryształu tworzące się pod wpływem kontaktu z warstwą powierzchniową. Materiał ciekłokrystaliczny wprowadzamy do celki poprzez umieszczenie badanego materiału między dwiema szklanymi płytkami. Umieszczenie niewielkiej ilości badanego materiału w pobliżu otworu do napełniania wystarczy, by ciekły kryształ wypełnił całą celkę, wykorzystując efekt kapilarny. Płytki szklane są od siebie rozdzielone za pomocą przekładek dystansujących (rysunek 3.2). Przed napełnieniem komórki należy zmierzyć jej grubość i równoległość. Pomiaru tego dokonujemy, obserwując transmisyjne widmo światła białego. O grubości i równoległości komórki decyduje ilość pojawiających się maksimów interferencyjnych, które pochodzą od odbicia na granicach komórki pomiarowej (dolna powierzchnia górnej płytki i górna powierzchnia dolnej płytki). Przed napełnieniem celki należy podgrzać ją do temperatury przejścia SmA - Izo. Podgrzanie powoduje łatwiejsze wniknięcie badanego materiału do wnętrza celki, ponieważ wzrost temperatury wpływa na zmniejszenie lepkości.



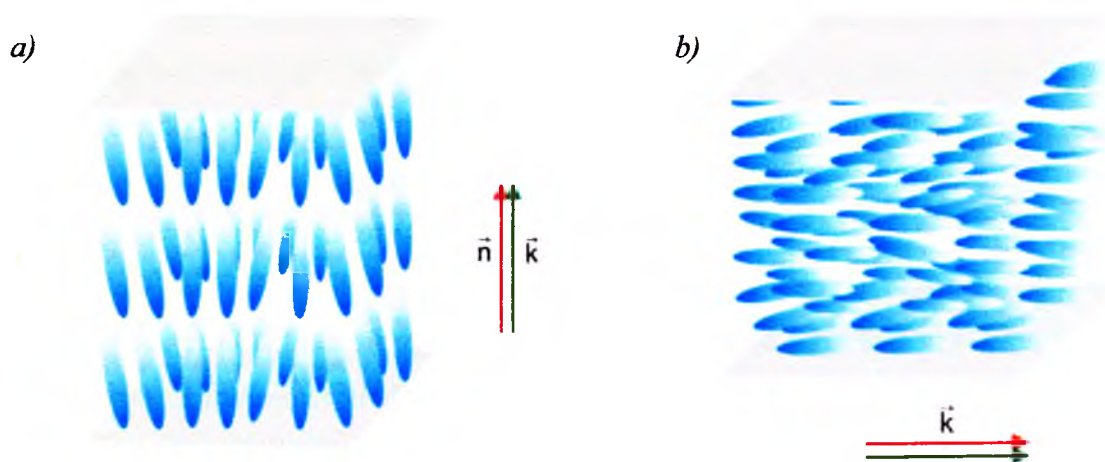
Rysunek 3.2 Schemat komórki pomiarowej

W celu przeprowadzenia badań elektrooptycznych stosuje się okienka wykonane ze szkła sodowego, pokrytego od strony wewnętrznej cienką warstwą tlenku indowo-cynowego (ITO z ang. *Indium-Tin-Oxide*), dając w rezultacie kondensator przezroczysty dla światła. Do elektrod przymocowywano przewody elektryczne przy użyciu kleju przewodzącego i cyny. Natomiast w pomiarach dielektrycznych konieczne było obniżenie oporności warstwy przewodzącej poniżej  $5\Omega/\text{cm}$ , dlatego użyto komórek pokrytych dodatkowo złotem na warstwę przewodzącą.

Nieco inaczej wygląda przygotowanie komórki pomiarowej do badań w podczerwieni. Tu rzeczą niezwykle istotną jest, by płytki były wykonane z materiału przepuszczalnego dla promieniowania podczerwonego. Mogą one być wykonane z selenku cynku ( $\text{ZnSe}$ ), który jest przezroczysty zarówno w zakresie światła widzialnego jak i środkowej podczerwieni. Przekładki dystansujące wykonane są z foli mylarowej, dzięki której grubość próbki mieściła się w zakresie  $5\text{--}8\mu\text{m}$ . Płytki pokryte były orientującą warstwą chromolanu. Kompleks karboksylowo-chromowy w celu równomiernego rozprowadzenia warstwy porządkującej do grubości poniżej  $100\text{nm}$ , naniesiony został na płytki a następnie pokryte szkiełka umieszczano w wirówce ( $200$  do  $3000$  obr/min). Dokonano procesu polimeryzacji warstwy porządkującej. W tym celu wstępnie podsuszono kompleks, w temperaturze  $60^\circ\text{C}$  (około  $15$  minut) a następnie suszono ponad godzinę w temperaturze  $125^\circ\text{C}$ . Chromolan zapewnił orientację homeotropową, która charakteryzuje się tym, że długie osie molekuł układają się prostopadle do płaszczyzny ograniczającej komórkę pomiarową. W tym przypadku oś optyczna jest równoległa do kierunku rozchodzenia się światła a prostopadła do płaszczyzny polaryzatorów. Zatem tekstura homeotropowa zapewnia próbce jednoosiowość (rysunek 3.3a). W rzeczywistości chromolan zapewnia orientację homeotropową tylko warstwom położonym najbliższej powierzchni okienek.

W przypadku substancji z ogonami podstawionymi atomami fluoru użycie opisanej wyżej komórki pomiarowej, pokrytej warstwą chromolanu, nie zawsze było wystarczające do osiągnięcia oczekiwanego efektu uporządkowania w orientacji homeotropowej. W tych przypadkach stosowane były komórki wykonane z pojedynczej, cienkiej warstwy szkła sodowego o grubości  $0,157\text{mm}$ , w których w części centralnej wywiercony był otwór umożliwiający utrzymanie ciekłego kryształu w postaci swobodnie wiszącego filmu. Wykonane w ten sposób komórki pomiarowe pozwalały na uzyskanie warstwy o grubości rzędu od kilkunastu  $\mu\text{m}$  do poniżej  $1\mu\text{m}$ .

W przypadku pomiarów elektrooptycznych wymagane jest uporządkowanie homogenicznie planarne (rysunek 3.3b). W celu uzyskania orientacji planarnej powierzchnię pokrywano warstwą poliamidu. W niektórych przypadkach zastosowanie warstw orientujących było niewystarczające i aby uzyskać lepsze uporządkowanie, stosowano również wpływ czynników zewnętrznych, np. przykładano do próbki pole elektryczne lub pole magnetyczne. W przypadku orientacji planarnej schładzanie próbki od fazy izotropowej odbywało się bardzo wolno (od 0.02 do 0.05K/min) co przy małych gradientach temperatur w próbce sprzyjało tworzeniu monodomen.



Rysunek 3.3 Schematyczny rozkład molekuł w orientacji homeotropowej (a) i uporządkowanie homogenicznie planarne dla fazy SmA (b)

## 4. WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

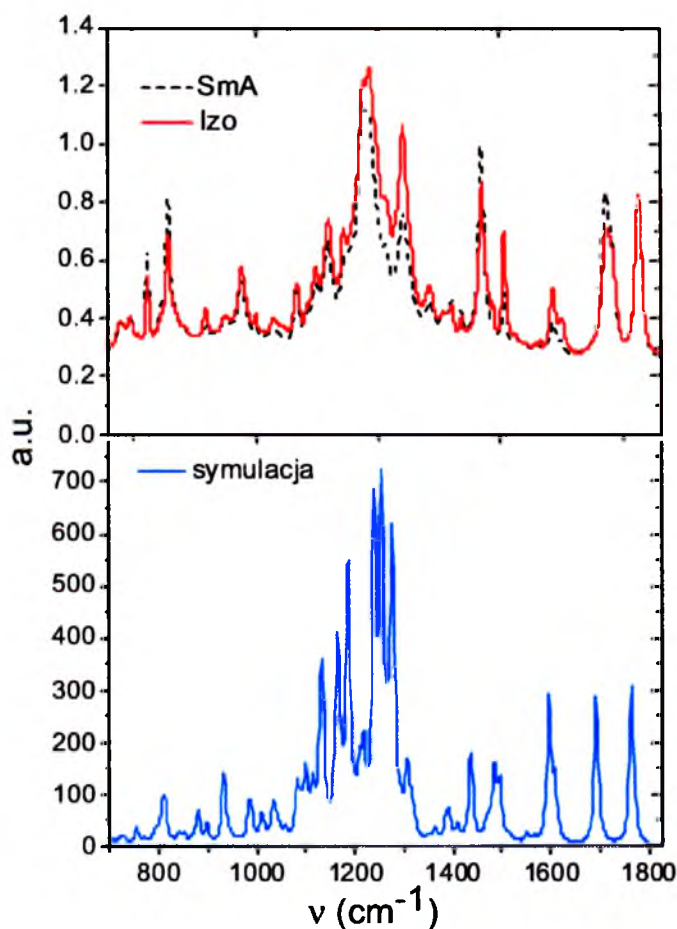
### 4.1 Pomiary absorpcji podczerwieni. Analiza widm podczerwonych

Pomiary absorpcji podczerwieni w badaniach ciekłych kryształów są stosunkowo rzadkie, mimo że dają one w wielu przypadkach wyniki komplementarne z innymi metodami [78, 79, 80, 81].

Analiza widm podczerwonych pozwala na uzyskanie wielu istotnych informacji dotyczących polimorfizmu, charakteru przejść fazowych, dynamiki struktury oraz wiązań w cząsteczkach. Metoda ta dostarcza również ważnych informacji o strukturze i geometrii molekuł.

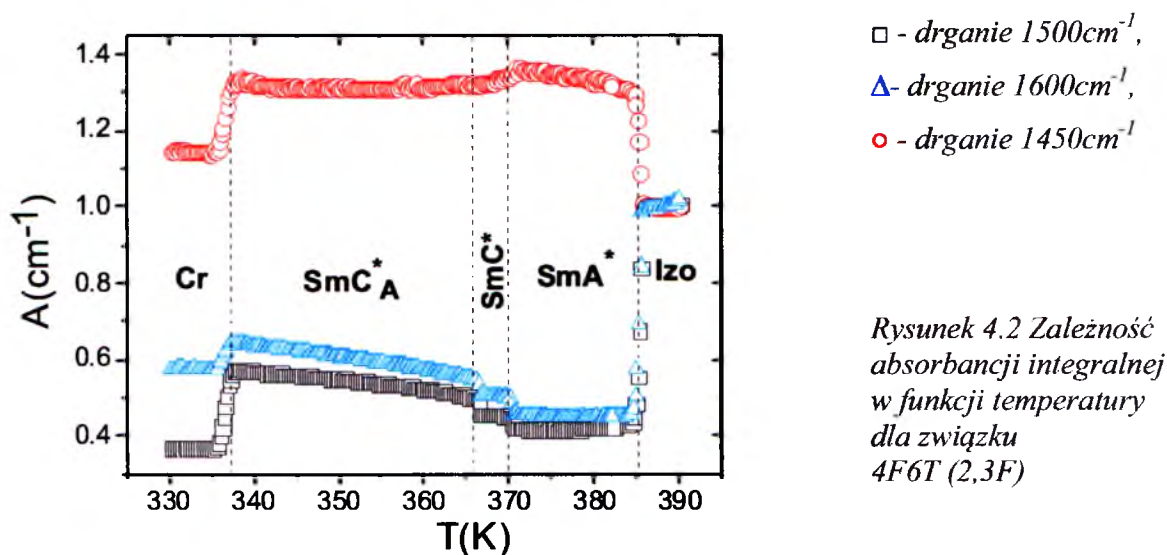
Podstawowym warunkiem badań właściwości materiału jest uzyskanie pożądanego uporządkowania molekuł ciekłokrystalicznych. W przeprowadzonych badaniach wykorzystano metodę powierzchniowego porządkowania próbek poprzez zastosowanie substancji porządkujących (dokładny opis przygotowania próbki zamieszczono w rozdziale 3.2). Przy wyborze uporządkowania warto pamiętać, że orientacja homeotropowa nie zaburza naturalnego uporządkowania wynikającego ze struktury fazy. Wyniki pomiarów absorpcji podczerwieni pozwoliły wyznaczyć jednoosiowy parametr porządku  $S$  oraz parametr dwuosiowości fazy  $D$ .

Do analizy uporządkowania wybrane zostały pasma wykazujące znaczny dichroizm. W materiałach o orientacji homeotropowej miarą dichroizmu jest zmiana intensywności pasma w odniesieniu do nieuporządkowanej fazy izotropowej. Na rysunku 4.1 zamieszczono przykładowe widmo jednej z badanych molekuł w fazie izotropowej oraz w fazie smektycznej  $SmA^*$ . Widmo to zostało porównane z widmem uzyskanym z symulacji.



*Rysunek 4.1 Widma  
molekuly 7F6T(2',3'F) w fazie  
izotropowej (czerwona linia)  
i w fazie smektycznej SmA\* (czarna  
linia). Niebieskim kolorem  
zaznaczono widmo uzyskane  
z symulacji molekuly*

Na podstawie obserwacji temperaturowych przebiegów absorpcji integralnej wyznaczyć można temperatury przejść fazowych. Zmiany te wynikają ze zmiany kąta pochylenia molekuł, zmiany azymutalnego rozkładu molekuł oraz długości skoku helisy. Na rysunku 4.2 zamieszczono zmianę absorpcji integralnej w funkcji temperatury dla równoległego dipola wraz z zaznaczonymi obszarami występowania poszczególnych subfaz dla związku 4F6T(2,3F).



Rysunek 4.2 Zależność absorbancji integralnej w funkcji temperatury dla związku 4F6T (2,3F)

Zachowanie równoległych dipoli jest dobrym wskaźnikiem uporządkowania. W przypadku idealnego uporządkowania homeotropowego w fazie  $\text{SmA}^*$  kierunek dipolowego momentu przejścia pokrywałby się z kierunkiem normalnej do warstw smektycznych, a absorbancja podczerwieni wynosiłaby wtedy zero. W rzeczywistości obserwujemy absorbancję na poziomie 45% absorbancji obserwowanej w fazie izotropowej. Absorbancja w fazie  $\text{SmA}^*$  stanowi miarę uporządkowania molekuł w próbce. W przejściu z fazy smektycznej  $\text{SmA}^*$  do fazy izotropowej widoczny jest wyraźny wzrost absorbancji, ponieważ w fazie tej wszystkie kierunki orientacji molekuł są jednakowo prawdopodobne. Natomiast w fazie ferroelektrycznej  $\text{SmC}^*$  molekuly odchylają się kolektywnie od normalnej o pewien kąt, zwany kątem pochylenia fazy. Powoduje to zmianę intensywności - rośnie ona przy przejściu z fazy  $\text{SmA}^*$  do  $\text{SmC}^*$  dla drgań równoległych ( $1500\text{cm}^{-1}$  i  $1600\text{cm}^{-1}$ ). Maleje natomiast dla drgań prostopadłych ( $1450\text{cm}^{-1}$ ).

#### 4.1.1. Dopasowania poszczególnych pasm

Eksperymenty przeprowadzone metodą spektroskopii podczerwieni zostały uzupełnione o obliczenia kwantowo-mechaniczne przy wykorzystaniu teorii funkcjonału gęstości (DFT) [82]. Przeprowadzone obliczenia ułatwiły analizę widma podczerwieni, pozwoliły uzyskać polaryzowalności i trwałe momenty dipolowe badanych molekuł. (tabela 4.2)

Do obliczeń *ab initio* wykorzystano wiedzę na temat struktury molekularnej. Przeprowadzono je za pomocą programu PQS i Gaussian09 [83], i wykonano



z wykorzystaniem trójparametrowego funkcjonału wymiennego Beckego [84,91] i korelacyjnego Lee-Yang-Parr (B3LYP) [85,86,87]. W celu uzyskania wystarczającej zbieżności danych teoretycznych i eksperymentalnych zastosowano bazę 6-31++G\*\*. Dla tak zoptymalizowanej geometrii molekuł wykonano obliczenia widma podczerwieni badanych związków. (tabela 4.1)

Tabela 4.1 Momenty dipolowe

Substytucja	$\mu_H$ (D)	$\mu^L$ (D)
(1F)	-2.86	0.37
(2,3F)	2.22	1.18
(2',3'F)	1.68	2.61

Korzystając z programu PQS, uzyskano dodatkowe informacje dotyczące polaryzowalności i momentów dipolowych. Wartości te zostały zebrane w tabeli 4.2.

Tabela 4.2 Momenty dipolowe, polaryzowalności oraz długość fluorowanego ogona. Wielkości otrzymane z symulacji badanych związków

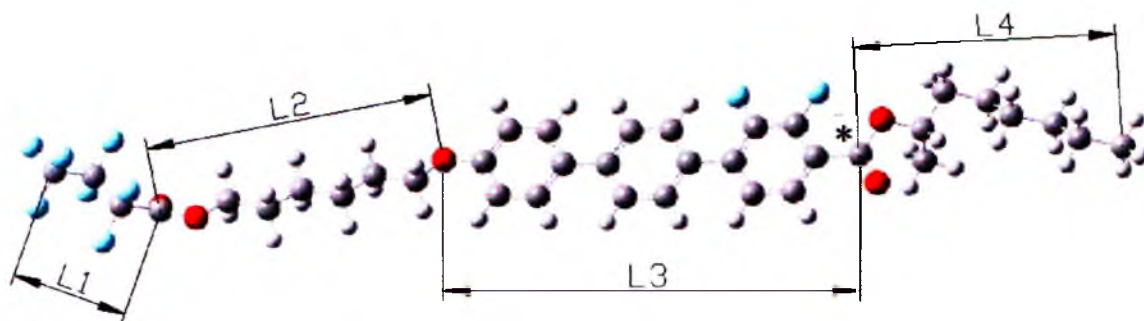
Związek	$\mu_x$ (D)	$\mu_y$ (D)	$\mu_z$ (D)	$\mu_{total}$ (D)	$\alpha_x \cdot 10^{-38}$ (Cm <sup>2</sup> /V)	$\alpha_y \cdot 10^{-38}$ (Cm <sup>2</sup> /V)	$\alpha_z \cdot 10^{-38}$ (Cm <sup>2</sup> /V)	$l_1$ (nm)
2F6T	-2.03	-1.48	0.35	2.54	3.94	2.70	8.66	0.287
3F6T(2,3F)	-1.05	1.16	-0.94	1.82	4.01	2.67	8.59	0.396
4F6T	1.38	-1.04	-0.74	1.88	4.16	2.87	8.68	0.502
4F6T(2,3F)	-3.37	1.53	-0.31	3.72	4.11	3.01	8.72	0.552
5F6T(2F)	-3.42	1.39	-0.36	3.71	4.35	3.00	8.84	0.639
7F6T(2',3'F)	-3.35	-2.20	0.21	4.02	4.30	3.61	8.97	0.884

Z modelowania molekularnego wynika, że każdy atom fluoru podstawiony w mezogenie powoduje zwiększenie wartości całkowitego momentu dipolowego. Duża elektroujemność towarzysząca atomowi fluoru podstawionemu w pierścieniu fenyłowym, sprawia że moment dipolowy przechyla się w kierunku atomu fluoru (w porównaniu z analogiczną cząsteczką posiadającą w tym miejscu atom wodoru). [77]

Rysunek 4.3 przedstawia przykładową, zoptymalizowaną w programie GaussView 5.0 strukturę molekularną.

Na podstawie zoptymalizowanej geometrii badanych molekuł przy użyciu metod B3LYP/6-31++G\*\* uzyskano informacje na temat długości poszczególnych fragmentów molekuły.

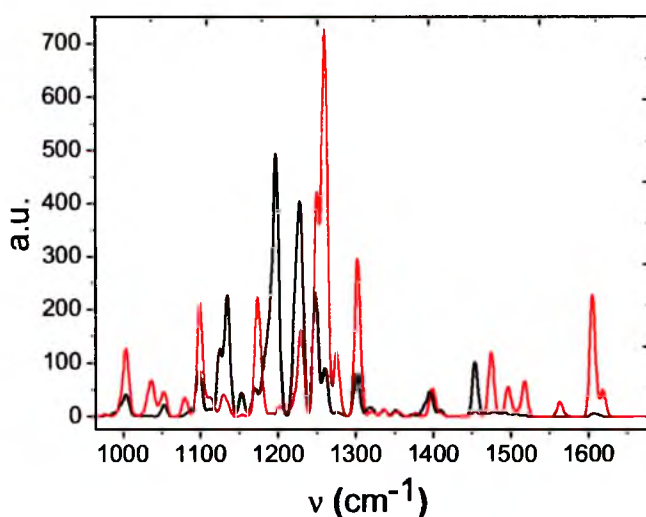




Rysunek 4.3 Model molekuly 3F6T(2,3F). Atomy zaznaczone na niebiesko to atomy fluoru, atomy w kolorze czerwonym oznaczają tlen. Pozostale to atomy węgla i wodoru. Symbol \* - oznacza chiralny atom węgla

Długości odcinków badanych molekuł od  $l_2$  do  $l_4$  nie ulegają zmianie i wynoszą odpowiednio  $l_2=0.978\text{nm}$ ,  $l_3=1.503\text{nm}$  dla mezogenu i  $l_4=0.858\text{nm}$ . Długości fluorowanego łańcucha ulegają zmianie od  $0.287\text{nm}$  dla związku z najkrótszym ogonem, czyli 2F6T do wartości  $0.884\text{nm}$  dla związku z najdłuższym ogonem, czyli 7F6T(2',3'). W rezultacie długości badanych molekuł ulegają zmianie od  $3.626\text{nm}$  do  $4.224\text{nm}$ .

Rysunek 4.4 przedstawia składową równoległą i prostopadłą absorbancji dla widma podczerwieni związku 7F6T(2',3'F). Widma te zostały uzyskane z wykorzystaniem metody B3LYP/6-31++G\*\*.



Rysunek 4.4 Widmo związku 7F6T(2',3'F) uzyskane z symulacji struktury molekularnej. Linią czarną zaznaczono pasmo prostopadłe a linią czerwoną pasmo równoległe

Na widmie zaobserwować można szereg pasm przy częstościach, które są charakterystyczne dla drgań normalnych molekuł. Przeprowadzona symulacja pozwoliła

na przyporządkowanie maksimum absorbancji do częstości drgania, które jest charakterystyczne dla jednej tylko grupy funkcyjnej. Prawie każda grupa funkcyjna zbudowana jest z różnego rodzaju i ilości atomów, charakteryzuje się inną masą zredukowaną i stałą siłową, a więc i inną częstością drgań własnych. Porównując widmo spektroskopowe oraz widmo uzyskane za pomocą modelowania molekularnego metodą DFT, potwierdzono oraz przypisano wybrane zakresy widma do odpowiadających im grup funkcyjnych molekuly. (tabela 4.3)

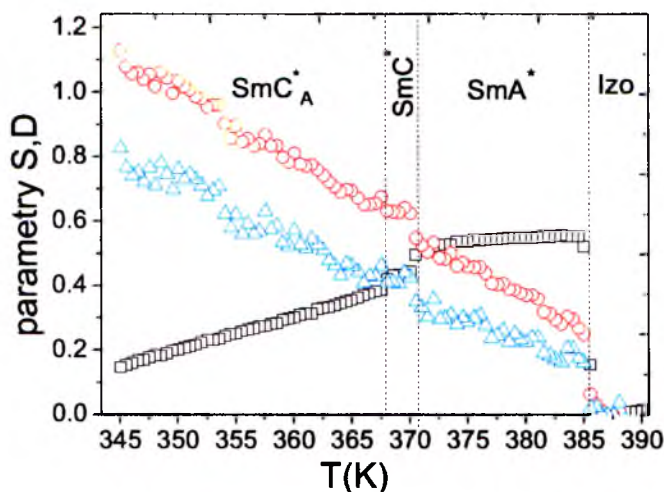
*Tabela 4.3 Niektóre charakterystyczne pasma pochodzących od drgań często spotykanych wiązań w badanych związkach*

*Przypisanie częstości drgań przez porównanie wyników eksperymentu z podczerwieni z wynikami symulacji struktury molekularnej dla związku 7F6T(2',3'F). Symbol Ph oznacza fenyl.*

$\nu (\text{cm}^{-1})$				Wiązanie i typ drgania
sym. ⊥	eksp. ⊥	sym.	eksp.	
1785.25	1782.22	1785.25	1785.25	rozciągające COO -mostek w ogonie alkoksy
1724.45	1714.71	1724.45	1718.57	rozciągające COO -mostek z centrum chiralnym
-	-	1605.76	1608.63	rozciągające w mezogenie
-	-	1517.95	1523.76	CH- Ph zginające w płaszczyźnie Ph
-	-	1496.72	1512.19	CH nożycowe w części węglowodorowej
-	-	1474.52	1485.18	CH kołyszące w płaszczyźnie Ph
1453.29	1460.11	-	-	CH łamiące i CF rozciągające w płaszczyźnie Ph
1396.35	1402.25	-	-	CH łamiące w płaszczyźnie Ph
-	-	1302.75	1288.45	CH <sub>2</sub> i CF <sub>2</sub> wachlarzowe
-	-	1260.29	1245.05	OCO rozciągające i CH-Ph zginające w płaszczyźnie Ph
1228.44	1240.23	1229.41	1215.15	CF <sub>2</sub> wachlarzowe i skręcające CH w łańcuchu alkilowym
1197.56	1209.36	1173.44	1181.4	CF <sub>2</sub> asymetryczne rozciągające
1134.84	1147.64	-	-	CF <sub>2</sub> symetryczne rozciągające
1099.13	1101.35	1099.135	1088.81	CH-Ph łamiące w płaszczyźnie Ph
-	-	1003.6	1018.41	zginające CH-Ph w płaszczyźnie
897.45	906.54	874.29	889.18	oddychające Ph
842.44	861.21	-	-	kołyszące/skręcające CH <sub>2</sub> w łańcuchu alkilowym
823.145	837.1	-	-	CH w benzenie 1 poza płaszczyznę
803.845	816.85	-	-	CH w benzenie 2 poza płaszczyznę
749.81	750.31	-	-	CH w benzenie 3 poza płaszczyznę
-	-	741.12	746.45	CH <sub>2</sub> wahadłowe w ogonie alkoksy
689.01	704.12	-	-	CH w benzenie 3 poza płaszczyznę

#### 4.1.2 Wyznaczanie parametrów porządku

Jednym z najciekawszych zastosowań spektroskopii podczerwieni jest wykorzystanie tej metody do wyznaczenia stopnia uporządkowania badanego materiału ciekłokrystalicznego, a także poszczególnych grup atomowych w określonych fazach smektycznych. Wyznaczenie stopnia uporządkowania metodą spektroskopii podczerwieni stanowiło znaczący etap badań. W badanych molekułach do obliczeń wykorzystano drganie rozciągające C-C w płaszczyźnie benzenu ( $1605\text{cm}^{-1}$ ) oraz jedno z drgań poza płaszczyznę benzenu ( $780\text{cm}^{-1}$  lub  $820\text{cm}^{-1}$ ). Jak się okazało mogą być one użyte do wyznaczania zarówno jednoosiowego parametru porządku  $S$  jaki i dwuosiowego parametru porządku  $D$ . Przykładowe zmiany parametrów porządku przedstawiono na rysunku 4.5



Rysunek 4.5 Wyznaczone parametry porządku:  $S$  (  $\square$  ),  $D$  wyznaczony z drgania  $820\text{cm}^{-1}$  (  $\triangle$  ) oraz z drgania  $780\text{cm}^{-1}$  (  $\circ$  ) dla związku  $4F6T(2,3F)$

Z wykresu widać, że parametr  $S$  przyjmuje w przybliżeniu stałą wartość dla fazy  $\text{SmA}^*$ , a następnie spada w fazie  $\text{SmC}^*$  oraz w fazie  $\text{SmC}_A^*$ . Zachowanie takie jest typowe dla wszystkich faz smektycznych i obserwowane dla wszystkich badanych molekuł. Parametr  $S$  badanych związków ma stosunkowo niedużą wartość. Świadczyć to może o małym uporządkowaniu molekuł w próbce bądź o dużym kącie pochylenia molekuł we wszystkich występujących subfazach (rozdział 4.3.4). Pochylenie w fazie  $\text{SmA}^*$  ma jednak inny charakter niż w fazie smektycznej  $\text{SmC}^*$ . W fazie  $\text{SmC}^*$  molekuly pochylone są kolektywnie w jednym kierunku, mają zbliżony kąt azymutalny, natomiast w fazie  $\text{SmA}^*$

pochylenie molekuł jest w przypadkowych kierunkach. Na niską wartość parametru porządku  $S$  w fazie  $\text{SmA}^*$  wskazuje również niewielka dwójłomność próbki obserwowana w tej fazie (rozdział 4.3.2).

Przy opisywaniu zjawisk w antyferroelektrycznych ciekłokrystalicznych związkach, istotna jest nie tylko orientacja długich osi molekuł, ale również orientacja krótkich osi, z którymi związana jest spontaniczna polaryzacja pojedynczej molekuly (rozdział 4.3.3).

Parametr porządku  $D$ , określający uporządkowanie krótkich osi molekuł dla molekuł dwuosiowych w fazie jednoosiowej, zdefiniowany jest równaniem:

$$D = S_{xx}^z - S_{yy}^z = \frac{3}{2} \langle \sin^2 \theta \cos 2\psi \rangle \quad 4.1$$

Do wyznaczenia parametru porządku  $D$  wykorzystano pasmo  $760\text{cm}^{-1}$  lub  $820\text{cm}^{-1}$ . Parametr ten wyznaczany został bezpośrednio z równania 2.2. Wartość kąta  $\beta$ , niezbędnego do wyznaczenia parametru  $D$ , wyniosła  $\beta = 90^\circ$ , a kąta  $\phi = 72^\circ$ .

Różnice w wyznaczonych wartościach parametru  $D$  (rysunek 4.5) wynikają z faktu, że kąty  $\phi$  są różne (równanie 2.2). Dla związków fluorowanych wartości parametru  $D$  są znacznie większe niż w porównywanej próbce zawierającej atomy wodoru w łańcuchu alkilowym. Maksymalna wartość parametru  $D$  dla próbek fluorowanych dochodzi do wartości  $D = 1,2$ . Większe uporządkowanie osi krótkich może być efektem większej bezwładności fluorowanego łańcucha. Powoduje ona, że rotacja całej molekuly nie odbywa się w sposób ciągły, lecz przez konformacyjne przeskoki segmentów łańcucha alkilowego, np. o  $120^\circ$ ,  $60^\circ$  lub inne kąty.

### 4.1.3 Zmiany grubości warstw smektycznych w przejściu $\text{SmA}^* - \text{SmC}^*$

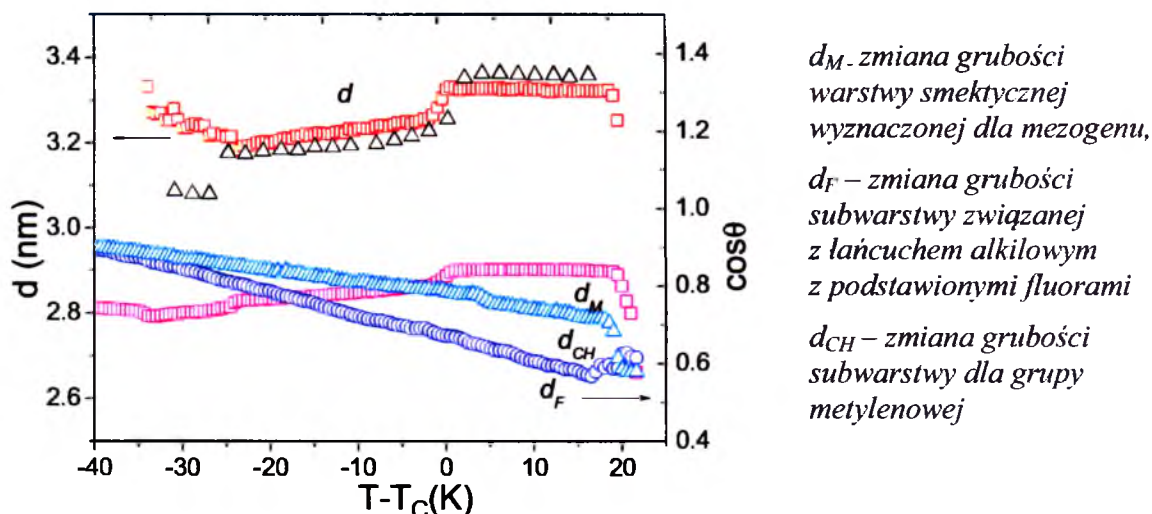
Badane związki posiadają fazę smektyczną  $\text{SmA}^*$  typu de Vries, co oznacza, że grubość warstwy smektycznej  $d$  nie jest równa długości molekuł  $l$  w tej fazie. Model Adriana de Vries zakłada, że w obu fazach  $\text{SmA}^*$  oraz  $\text{SmC}^*$  molekuly są pochylone, a przejście z jednej fazy do drugiej nie wpływa na grubość warstwy smektycznej. Ponadto w fazie  $\text{SmA}^*$  zmniejsza się korelacja kierunku pochylenia między sąsiednimi warstwami.

Zaletą spektroskopii podczerwieni jest możliwość obserwacji uporządkowania poszczególnych fragmentów molekuly. Badania pozwalają stwierdzić brak sztywności molekuly to znaczy, że pewne wyróżnione części molekuly orientują się niezależnie od siebie. Jest to szczególnie widoczne w przypadku części ogona alkilowego podstawionego fluorami

oraz mezogenu. Wraz z obniżaniem temperatury w fazie  $SmA^*$  parametr porządku dla rdzenia początkowo wzrasta zgodnie z oczekiwaniami i nagle w przejściu  $SmA^* - SmC^*$  obserwujemy obniżenie wartości parametru porządku  $S$  mezogenu, co świadczy o pojawieniu się pochylenia rdzenia. Przy dalszym obniżaniu temperatury parametr porządku  $S$  stale spada wraz ze wzrostem nachylenia. Natomiast w przypadku fluorowanego łańcucha obserwuje się systematyczny wzrost parametru uporządkowania wraz z obniżaniem temperatury przez przejście  $SmA^* - SmC^*$  i wszelkie inne przejścia między nachylonymi fazami. W tym obszarze temperatur nie widać zmian pochylenia dla przypadku wodorowej grupy łączącej mezozen z łańcuchem alkilowym.

Z przebiegu parametru porządku  $S$  dla poszczególnych fragmentów molekuly wynika, że zachowują się one jak niezależne części. Z rysunku 4.6 widać, że parametr porządku dla łańcucha alkilowego prawie w ogóle nie zmienia się po przejściu do fazy  $SmC^*$ , a co więcej jego zmiana w obserwowanym zakresie temperatur jest monotonicznie rosnąca, co jest typowe dla fazy  $SmA^*$ . Brak zmiany wartości parametru  $S$  dla tego fragmentu molekuly dowodzi, że zachowuje się on zupełnie inaczej niż część rdzeniowa. Zmiany grubości warstw wyznaczonych dla poszczególnych fragmentów molekuly przedstawia rysunek 4.6. Parametr  $S$  dla łańcucha fluorowanego po przejściu do fazy  $SmC^*$  rośnie liniowo. Zatem pochylenie tej części molekuly maleje w stosunku do osi  $Z$  układu laboratoryjnego. Wynika stąd, że wraz ze zmianą temperatury nie tylko układ molekuł w warstwach ulega zmianie, tworząc charakterystyczne stany przejściowe ciekłego kryształu, lecz również same molekuly wewnątrz ulegają odkształceniom.





Rysunek 4.6 Przebieg zmiany grubości warstw molekuly 4F6T (2,3F)

Zależność grubości  $d$  warstwy smektycznej wyznaczonej z analizy pomiarów w podczerwieni (  $\square$  ) porównano z grubością warstwy wyznaczonej metodą SAXS ( $\Delta$ ) zaczerpniętą z publikacji [77]. Wyniki przedstawiono w funkcji temperatury zredukowanej dla związku 4F6T (2,3F)

Analizując budowę wewnętrzną molekuly z uwagi na ważniejsze grupy funkcyjne, można przyporządkować tym grupom poszczególne subwarstwy. Przy czym długość rozpatrywanego fragmentu molekuly  $l$  wyznacza się na podstawie znajomości jego budowy chemicznej oraz wiązań atomowych. Śledząc przebieg zmian parametru  $S$  dla poszczególnych grup funkcyjnych, można wyznaczyć zmianę grubości określonych subwarstw. Korzystając z zależności łączącej parametr porządku  $S$  i kąt pochylenia molekuł  $\theta$  (równanie 4.19), oblicza się średnią wartość  $\sin^2 \theta$ , a następnie uzyskuje się wartość grubości danej subwarstwy.

Z przebiegu temperaturowej zależności grubości warstwy smektycznej, wyznaczonej z analizy pomiarów w podczerwieni, widzimy, że następuje zmniejszenie grubości tej warstwy przejściu  $SmA^* - SmC^*$  a następnie grubość ponownie wzrasta, mimo iż nachylenie cząsteczek wciąż rośnie. Zachowanie takie możemy wyjaśnić, badając porządek orientacyjny poszczególnych fragmentów molekuly. Analizując zależność parametru porządku od temperatury, zauważymy, że mezogen, łańcuch alifatyczny oraz łańcuch fluorowany wykazują odmienne zachowanie. Zatem orientacyjne zachowanie poszczególnych segmentów cząsteczki jest prawie całkowicie niezależne od siebie. Na podstawie pomiarów spektroskopii podczerwieni można przewidzieć, jaki udział wnoszą poszczególne fragmenty cząsteczki do całkowitej grubości warstwy.

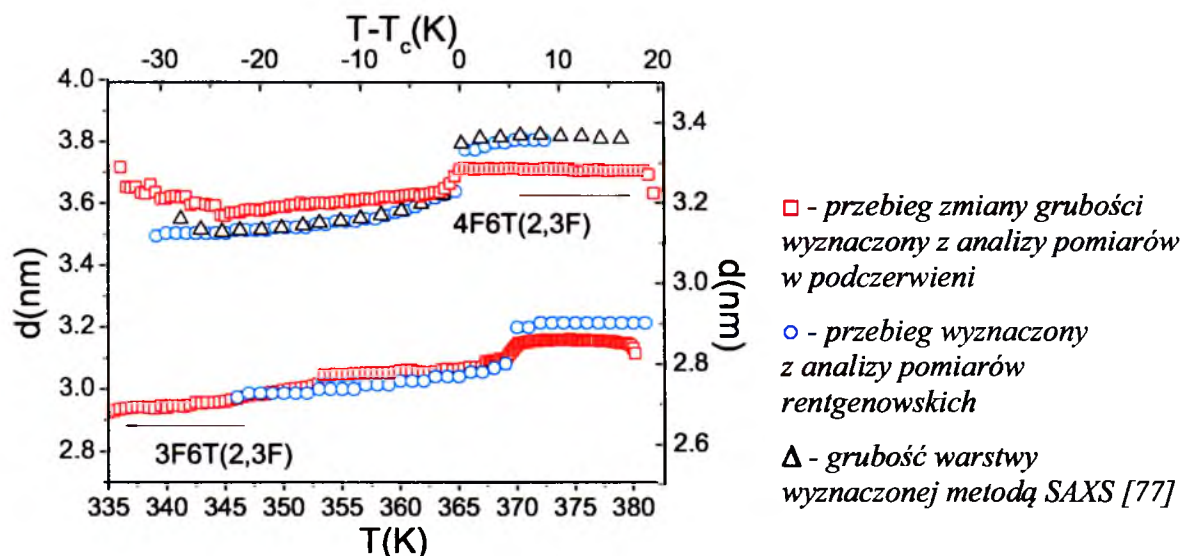
Całkowitą zmianę grubości warstw można wyznaczyć metodą SAXS. Wydaje się interesujące porównanie eksperymentalnie wyznaczonej grubości warstw dla badanych związków oraz próba wyjaśnienia występujących różnic. Z drugiej strony całkowitą zmianę grubości uzyskamy jako sumę grubości poszczególnych subwarstw. Rysunek 4.6 ilustruje przebieg grubości warstwy smektycznej wyznaczonej z sumy subwarstw oraz porównanie go z eksperymentem (SAXS) dla związku 4F6T(2,3F). Model ten przewiduje również wzrost grubości warstwy w fazie  $\text{SmA}^*$ , mimo że parametr porządku mezogenu pozostaje stały.

Założenie sztywności molekuł stosowane w większości modeli teoretycznych może stanowić pewną barierę, której przekroczenie będzie wymagało w przyszłości sparametryzowania zachowania się wyróżnionych fragmentów molekuly. W obliczu takich potrzeb spektroskopia podczerwieni wydaje się być niezastąpioną metodą eksperymentalną, dopełniającą proces badawczy.

Możemy uogólnić podejście de Vries [25, 88, 89, 90, 91] i Leadbetter'a [92] dopuszczające stwierdzenie, że średni kwadrat pochylenia molekularnego wydaje się być różny od zera nawet w fazie  $\text{SmA}^*$ , a więc że najbardziej prawdopodobna orientacja długiej osi molekularnej nie jest wzdłuż normalnej do warstwy, ale na powierzchni stożka wokół normalnej warstwy. Obserwujemy, że skurcz warstwy w przejściu z fazy  $\text{SmA}^* - \text{SmC}^*$  jest wyraźnie mniejszy dla związków z dłuższym fluorowanym łańcuchem. (rozdział 4.2)

Na rysunku 4.7 dokonano zestawienia zmiany grubości warstwy smektycznej wyznaczonej z sumy grubości poszczególnych fragmentów molekuly z wynikami analizy grubości warstwy smektycznej otrzymanej z pomiarów rentgenowskich dla dwóch różnych związków. Uzyskane wyniki grubości warstw smektycznych wyznaczonych z pomiarów w podczerwieni są w bardzo dobrej zgodności z pomiarami rentgenowskimi. (rysunek 4.7)





Rysunek 4.7 Zestawienie przebiegu zmiany grubości warstw smektycznych dla dwóch związków z podstawionymi fluorami w łańcuchu alkilowym

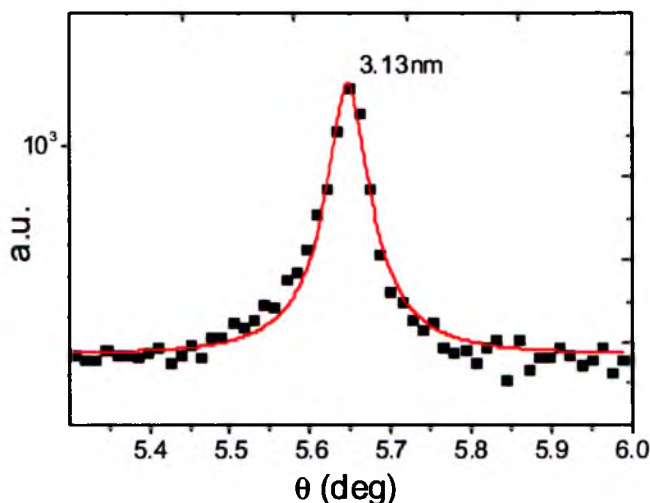
## 4.2 Rentgenowskie pomiary grubości warstw smektycznych

W latach 70-tych pomiary rozpraszania promieni rentgena dowiodły, że grubość warstwy jest średnio od 5% do 10% mniejsza w porównaniu z długością molekuł. Na podstawie pomiarów rentgenowskich wykazano, że grubość warstw smektycznych jest mniejsza od długości molekuł, a zatem molekuly, również w fazie  $\text{SmA}^*$ , są pochylone. Pomiar ten pozwolił na uzyskanie bezpośredniego dowodu na występowanie fazy  $\text{SmA}^*$  typu de Vries. W niniejszej pracy, dzięki zastosowaniu dyfrakcji promieni X pod małym kątem, została ustalona zależność grubości warstwy smektycznej od temperatury.

Badania rozpraszania rentgenowskiego wykonano przy użyciu dyfraktometru Empyrean firmy PANalytical. Badany materiał został umieszczony na szklanej płytce, a następnie podgrzany wewnątrz komory pomiarowej (przystawka temperaturowa Sample stage AP TTK-450) do fazy izotropowej. Promienie rentgenowskie zostały wygenerowane przy napięciu 40 kV. Pomiary rejestrowano w procesie chłodzenia, przy wykorzystaniu długości fali promieniowania rentgenowskiego  $\text{CuK}\alpha = 154.0598 \cdot 10^{-12} \text{ m}$ .

Z pomiarów rentgenowskich możliwe jest nie tylko uzyskanie informacji na temat charakteru przejścia fazowego i struktury warstw smektycznych, ale w szczególności uzyskanie grubości warstw smektycznych. Metoda ta jest także potencjalnie stosowana do wykrywania i analizy wad struktury smektycznej. Najistotniejsze informacje przy wykorzystaniu rozpraszania promieniowania rentgenowskiego pod małym kątem otrzymamy

z refleksu pierwszego rzędu. Jego położenie zależy od periodyczności warstwy amplituda od stopnia uporządkowania, a szerokość informuje o długości korelacji [93].



Rysunek 4.8 Refleks (100) w fazie  $SmC^*$ . Ciągła linia to dopasowanie refleksu funkcją Lorentza. Kąt Bragga  $2\theta$  odpowiada grubości warstwy 3,13nm

Położenie refleksów w kolejnych temperaturach pozwoliło na wyznaczenie grubości warstwy w całym zakresie temperaturowym na podstawie wzoru:

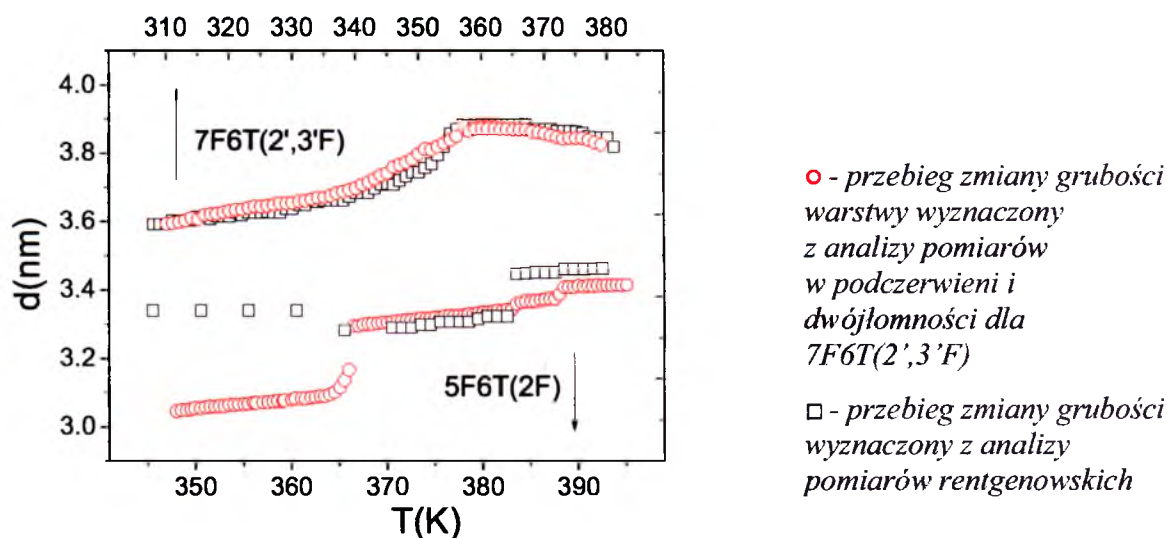
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad 4.2$$

gdzie:  $\lambda$  – długość fali promieniowania rentgenowskiego ( $CuK_{\alpha}=154.0598 \cdot 10^{-12}$  m),

$d$  – stała siatki dyfrakcyjnej,  $\theta$  – kąt padania,  $n$  – rząd ugięcia

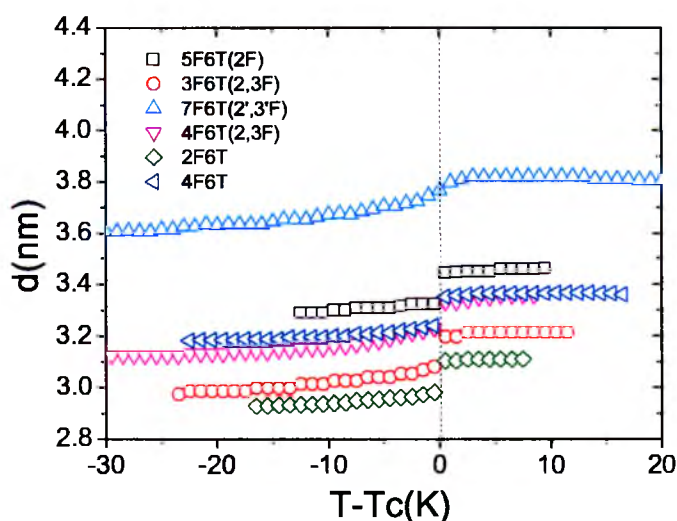
Na podstawie pomiarów wyznaczono grubość warstwy smektycznej  $d$  w fazie  $SmA^*$  i  $SmC^*$ . Rysunek 4.9 przedstawia porównanie dwóch metod wyznaczania grubości: z pomiarów rentgenowskich, po zastosowaniu równania 4.2 oraz grubość wyznaczoną z modelu przy wykorzystaniu pomiarów w podczerwieni (rozdział 4.1.2). Parametr  $S$  dla związku 7F6T(2',3'F) obliczono z pomiarów dwójłomności (rysunek 4.24).

Na rysunku 4.9 przedstawiono temperaturową zależność grubości warstwy smektycznej  $d$  dla związków 7F6T(2',3'F) i 5F6T(2F), zmierzoną dwoma różnymi metodami.

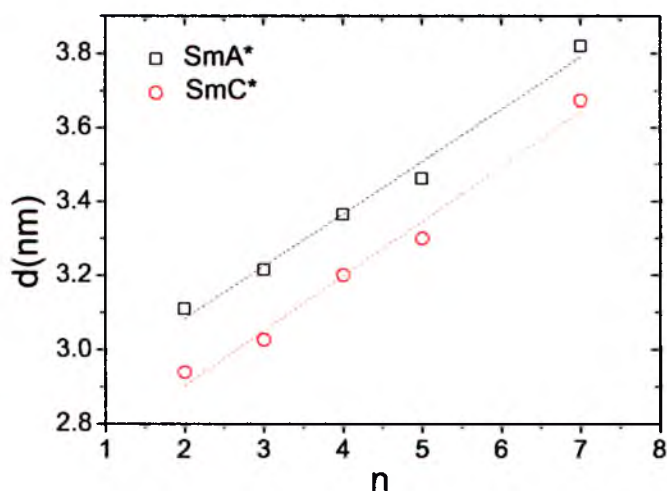


Rysunek 4.9 Temperatura zależność grubości warstwy smektycznej  $d$  dla związku 7F6T(2',3'F) i 5F6T(2F)

Na rysunku 4.10 widzimy, że grubość warstwy smektycznej  $d$  praktycznie nie zależy od temperatury w fazie  $\text{SmA}^*$ , a następnie zmniejsza się podczas przejścia z fazy  $\text{SmA}^*$  do fazy  $\text{SmC}^*$ . Na rysunku 4.10 przedstawiono odległości między warstwami smektycznymi badanych związków. Z rysunku 4.10 i 4.11 zauważyć można, że grubość warstwy smektycznej  $d$  stale rośnie wraz z rosnącą długością łańcucha  $n$ , jak można było oczekiwać.

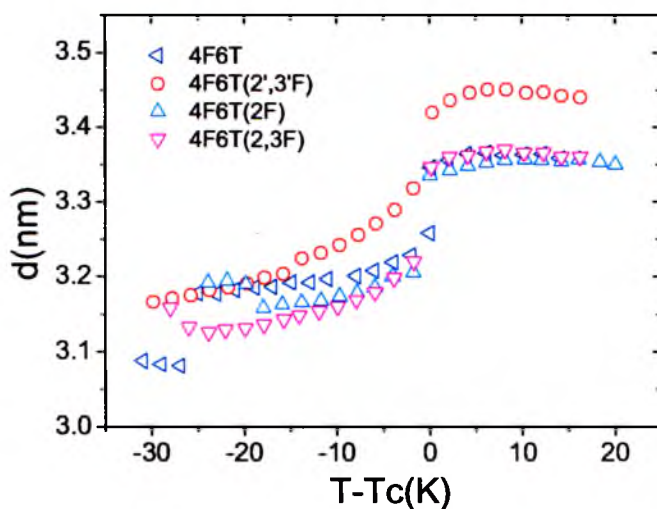


Rysunek 4.10 Odległości między warstwami smektycznymi badanych związków wyznaczone z pomiarów rentgenowskich



Rysunek 4.11 Zależność grubości warstwy smektycznej od długości fluorowanego łańcucha  $n$

Grubość warstw smektycznych nie zależy tylko od długości molekuly, ale także od położenia atomów fluoru w mezogenie. Największą grubość wykazują molekuly z podstawnikami fluorowymi w środku mezogenu. Poniżej umieszczono rysunek zaczerpnięty z pracy [77], na którym widać, jak znacznie wzrasta grubość warstwy smektycznej w fazie  $SmA^*$  dla związku z dwoma fluorami umieszczonymi w środku mezogenu. W przedstawionych na rysunku 4.12 związkach nie ulega zmianie długość łańcucha, zmienia się jedynie miejsce podstawienia atomu fluoru w mezogenie.



Rysunek 4.12 Odległości między warstwami smektycznymi wyznaczone z pomiarów SAXS. Związki o identycznej długości łańcucha, różniące się miejscem podstawienia fluoru w mezogenie. Wykres zaczerpnięty z pracy [77]

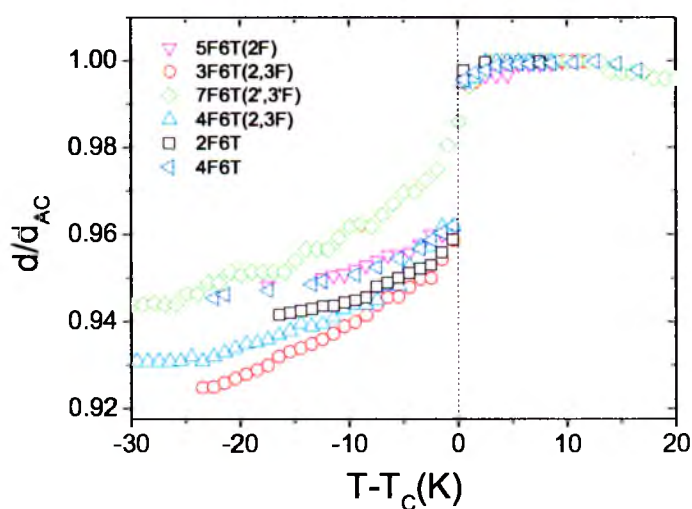
Na podstawie pomiaru grubości warstw (dokonanego w fazie  $\text{SmA}^*$  i  $\text{SmC}^*$ ) obliczono zmianę grubości warstwy, korzystając ze wzoru:

$$\Delta d = \left( \frac{d_{\text{SmA}} - d_{\text{SmC}}}{d_{\text{SmA}}} \right) \times 100\% \quad 4.3$$

gdzie:  $d_{\text{SmA}}$ - grubość warstwy w fazie  $\text{SmA}^*$ ,  $d_{\text{SmC}}$ - grubość warstwy w fazie  $\text{SmC}^*$

Wyznaczony skurcz warstw wynosił od 1.9% do 4.1%, czyli znacznie mniej niż dla typowego przejścia fazowego  $\text{SmA}^* - \text{SmC}^*$  charakterystycznego dla konwencjonalnych smektycznych ciekłych kryształów, dla których jest on zwykle w przedziale 7-10% [94]. Wyznaczona wartość skurczu warstw badanych materiałów pozwala na zakwalifikowanie fazy  $\text{SmA}^*$  do fazy typu de Vries. Stopień skurczu warstwy smektycznej związany jest z długością molekuł, ale zależy również od podstawników fluorowych w rdzeniu. Zauważyć można następującą relację: lokalne pochylenie molekuł w fazie  $\text{SmA}^*$  jest największe dla związków o rdzeniach mniej fluorowanych, zatem najbardziej fluorowane związki wykazują najmniejszy skurcz warstwy smektycznej podczas przejścia  $\text{SmA}^* - \text{SmC}^*$  lub  $\text{SmA}^* - \text{SmC}^*_A$  [76].

W celu ułatwienia oceny stopnia skurczu warstwy dla badanych związków wykreślono względną grubość warstwy  $d/d_{AC}$  ( $d_{AC}$  - wartość grubości warstwy mierzona w temperaturze przejścia  $T_C$ ). Znormalizowano również skalę temperatury względem przejścia fazowego  $\text{SmA}^* - \text{SmC}^*$ . (rysunek 4.13)



Rysunek 4.13 Temperaturowa zależność względnej grubości warstwy  $d/d_{AC}$

Wyniki wskazują, iż przy zwiększaniu długości fluorowanego łańcucha obserwujemy stopniowe zmniejszanie względnej grubości warstwy  $d/d_{AC}$ . Z rysunku 4.13 widać, że związek 7F6T(2',3'F) wykazuje zachowanie najbliższe zachowaniu związków z fazą de Vries. Zwykle przyjmuje się, że skurcz warstwy do ok. 4% spełnia zachowanie de Vries, zatem możemy stwierdzić, że wszystkie badane związki można zakwalifikować do grupy smektyków typu de Vries. Największym skurczem warstwy charakteryzują się związki nieposiadające podstawników fluorowych w mezogenie (2F6T i 4F6T), najmniejszym zaś związki z podstawionymi fluorami w centralnym pierścieniu mezogenu (4F6T(2',3'F), 7F6T(2',3'F)). Poniżej zamieszczono tabelę zestawiającą entalpie w przejściu  $SmA^* - SmC^*$  lub  $SmA^* - SmC^*_A$ , skurcz warstwy, zmianę dwójłomności oraz parametr porządku  $S$  w fazie  $SmA^*$  i kąt pochylenia molekuł  $\theta$  ( $T-T_C = -10K$ ).

Tabela 4.4 Wielkości charakterystyczne dla fazy typu de Vries

Związek	Entalpia $\Delta H$ (J/mol)	Skurcz warstwy $\Delta d$ (%)	$\delta\Delta n_{AC}/\Delta n_A$	Parametr porządku $S$ w fazie $SmA^*$	Kąt pochylenia $\theta$ (deg)
2F6T	3870	3.6	0.41	0.52	40
3F6T(2,3F)	1030	3.7	0.34	0.45	38
4F6T	1815	4.1	0.40	0.54	39.5
4F6T(2,3F)	810	3.8	0.35	0.54	38
4F6T(2',3'F)*	300	1.8	0.29	-	32.5
5F6T(2F)	1560	3.7	0.44	0.52	40.5
7F6T(2',3'F)	160	1.9	0.28	0.56**	31

\* dane zaczerpnięte z publikacji [77],

\*\* parametr wyznaczony z pomiarów optycznych

Związki typu de Vries charakteryzują się niskim parametrem porządku ( $S \approx 0,5$ ), małym nachyleniem molekuł  $\theta$ , co wiąże się z małym skurczem warstwy. Konwencjonalne ciekłe kryształy charakteryzują się silnym orientacyjnym porządkiem, posiadają zatem większe nachylenie, co odpowiada również za znaczny skurcz warstwy. Niewielka zmiana pochylenia w przejściu  $SmA^* - SmC^*$  związana jest z niewielką zmianą dwójłomności. Podobnie zachowują się entalpie w przejściu do fazy  $SmA^*$  - są wyjątkowo małe dla związków z podstawieniem w pozycji (2',3'F).

Analizując uzyskane informacje dla badanych materiałów, czyli niewielką zmianę grubości, mały wzrost dwójłomności w przejściu  $SmA^* - SmC^*$ , niski parametr porządku



w fazie  $\text{SmA}^*$  oraz małe nachylenie molekuł  $\theta$ , możemy sklasyfikować badane materiały jako smektyki typu de Vries. [95]

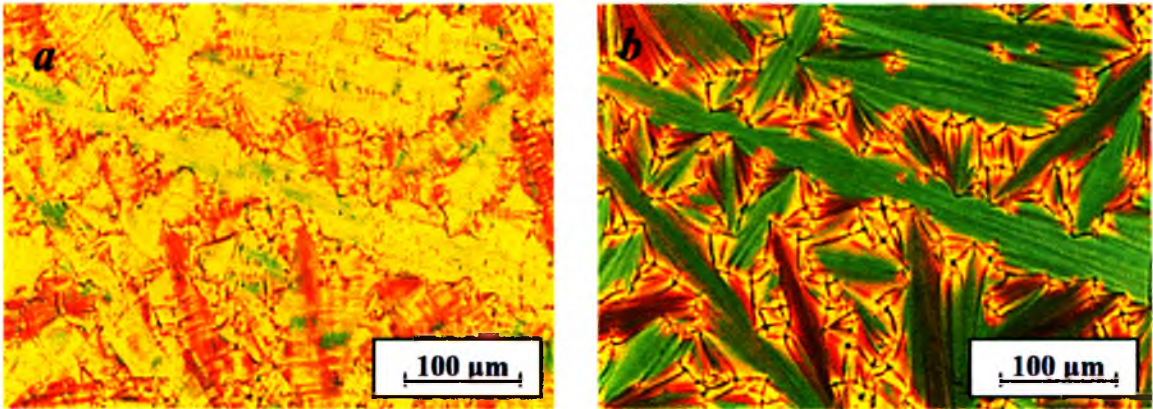
## 4.3 Badania elektrooptyczne

### 4.3.1. Obserwacja tekstur badanych związków

Ciekłe kryształy charakteryzują się dwójłomnością optyczną i dlatego możemy je badać przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego. Jeśli pomiędzy skrzyżowanymi polaryzatorami umieści się ciekły kryształ, to możemy obserwować różnobarwne tekstury. Umożliwiają one rozróżnienie poszczególnych faz, dostarczają informacji o stanie uporządkowania próbki oraz pozwalają wstępnie określić diagram temperaturowych przejść fazowych. Zmianę tekstury może powodować nie tylko zmiana temperatury, ale również zmiana grubości warstwy badanej substancji czy obecność pola elektrycznego lub magnetycznego. Czynniki te powodują zmiany kąta pochylenia oraz zmiany dwójłomności, w wyniku czego tekstura jest bardzo skomplikowanym i różnobarwnym obrazem. Poszczególne fazy ciekłokrystaliczne charakteryzują się różnymi teksturami i dlatego na podstawie obserwacji zmian tekstur w funkcji temperatury można określić diagramy fazowe badanych substancji. Oczywiście, nie wszystkie przejścia fazowe mogą być obserwowane za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego i istotniejsza podczas obserwacji tekstur jest ocena stopnia uporządkowania molekuł w określonej orientacji planarnej lub homeotropowej niż zidentyfikowanie wszystkich przejść fazowych.

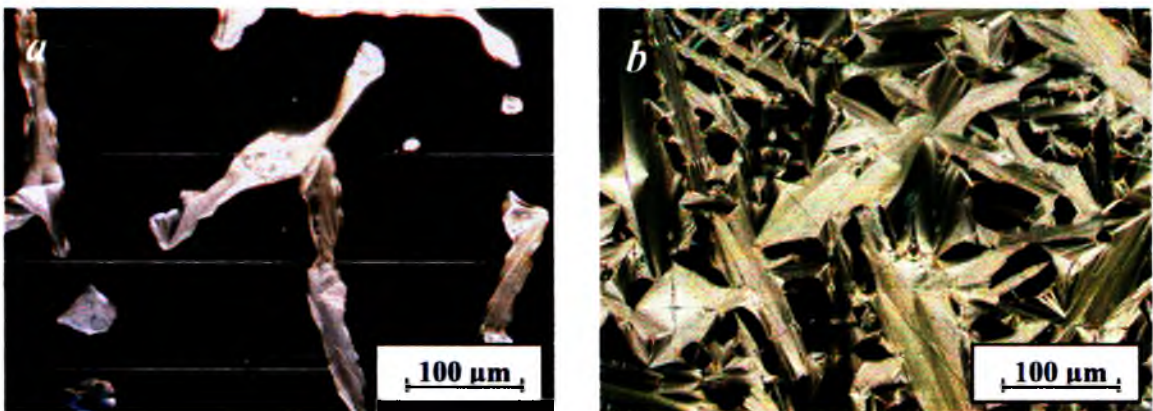
Rysunek 4.14 przedstawia przykładowe tekstury obserwowane pod optycznym mikroskopem polaryzacyjnym dla różnych faz badanych substancji.





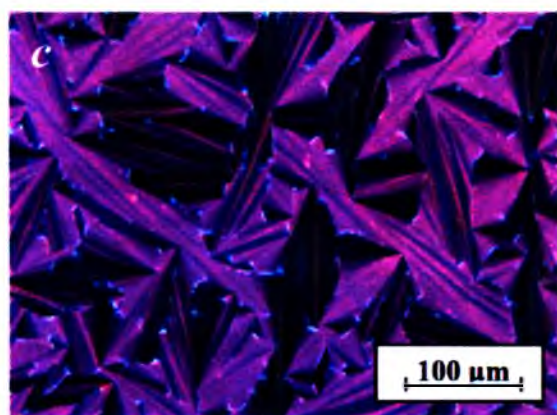
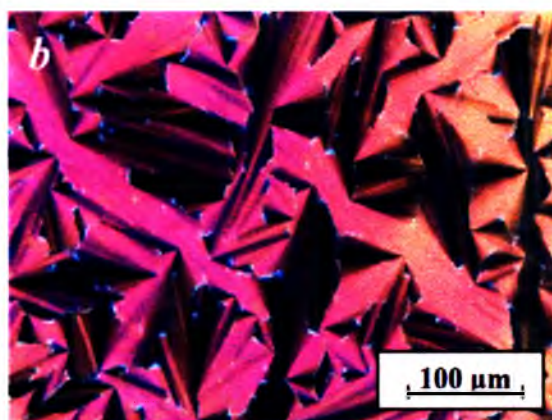
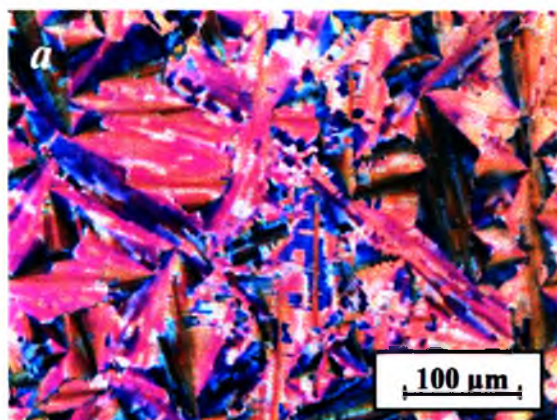
Rysunek 4.14 Tekstury związku 7F6T(2',3'F) a) faza  $SmA^*$  w dolnym zakresie temperatur (354K) b) faza  $SmA^*$  (355K)

Kiedy obraz widziany w okularze mikroskopu pozostaje ciemny, może to świadczyć o tym, że badany materiał pozostaje w fazie izotropowej. Bezpośrednie przejście z fazy izotropowej do fazy smektycznej obserwujemy poprzez wzrost wydłużonych domen, jak pokazano na rysunku 4.15. Pojedyncze domeny wykazują wyraźną anizotropię wzrostu [96, 97], taki chaotyczny wzrost może powodować powstawanie dyslokacji śrubowych [98].



Rysunek 4.15 Wzrost domen w fazie  $SmA^*$  z fazy izotropowej. Widoczna anizotropia wzrostu (związki 4F6T(2,3F)) a) temperatura 385K b) 386K

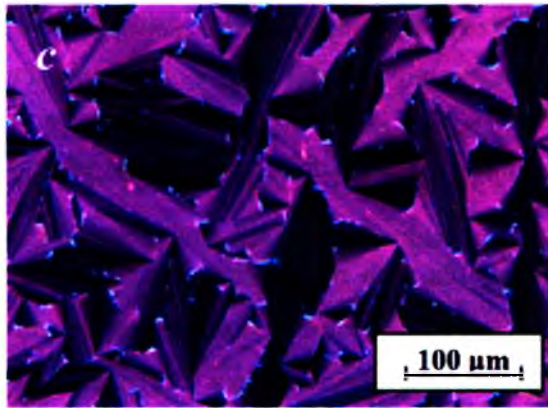
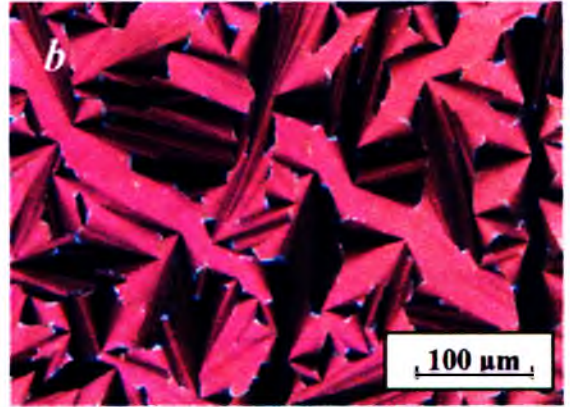
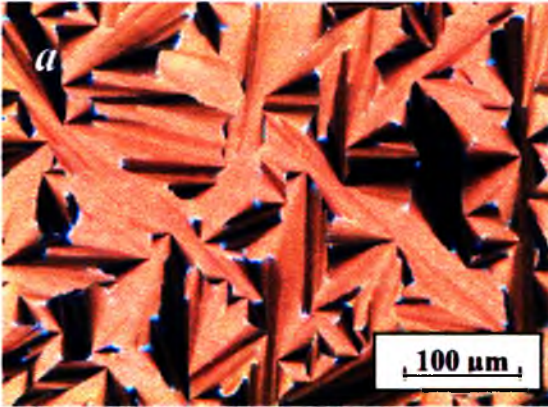
W fazie  $SmA^*$  najczęściej obserwujemy teksturę wachlarzową, widoczną na rysunku 4.16. Tekstura ta składa się z centralnych domen [99, 100], a warstwy smektyczne ułożone są w tzw. cyklidy Dupina [101, 102], które zawierają dwie ogniskowe stożków.



*Rysunek 4.16 a, b, c Tekstura wachlarzowa w przejściu z fazy  $SmC^*$  do fazy  $SmA^*$  (352K) dla związku 7F6T(2',3'F) przy zmiennym napięciu a) 0V, b) 2V, c) 10V. Zmiana dwójłomności optycznej próbki pod wpływem przyłożonego napięcia*

Obserwacja zmiany koloru tekstur pod mikroskopem polaryzacyjnym pozwala zaobserwować wzrost dwójłomności optycznej w próbkach chiralnych spowodowany przyłożonym polem elektrycznym. Rysunek 4.17a przedstawia sytuację, kiedy do próbki nie jest przyłożone żadne pole. Przyłożenie zewnętrznego pola powoduje rozwinięcie struktury śrubowej i w mniejszym stopniu zmianę pochylenia direktora (rysunek 4.17b i 4.17c). Wynikiem rozwinięcia helisy jest wzrost składowej równoległej współczynnika załamania do maksymalnej wartości oraz spadek składowej prostopadłej do minimalnej wartości, co ostatecznie prowadzi do wzrostu dwójłomności optycznej i objawia się w postaci zmiany zabarwienia tekstury. Zmiany koloru po przyłożeniu pola elektrycznego wskazują, że już w fazie  $SmA^*$  molekuly są pochylone względem normalnej do warstwy. Różnica polega na tym, że w  $SmA^*$  kąt azymutalny ma rozkład jednorodny, czyli molekuly są równo rozłożone na stożku o określonym pochyleniu.

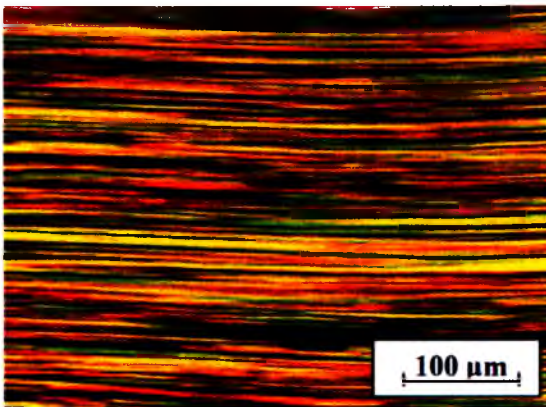




Rysunek 4.17 a, b, c Typowa wachlarzowa tekstura fazy  $SmA^*$  (354K)

*Direktor leży w płaszczyźnie warstwy a warstwy smektyczne zakrzywione są w wachlarze.*

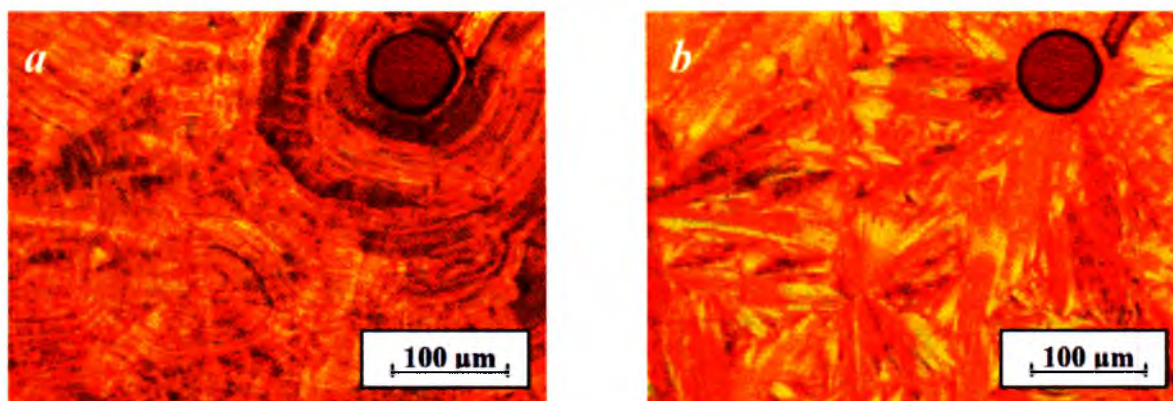
*Zdjęcia wykonane dla związku 7F6T(2',3'F) przy zmiennym napięciu 0V(a), 30V(b), 50V(c).*



Rysunek 4.18 Tekstura fazy  $SmA^*$  dla związku 5F6T(2F) w temperaturze 350K

*Widoczne paski zostały wywołane polem elektrycznym. W niniejszym przypadku grubości celki około 5 μm.*

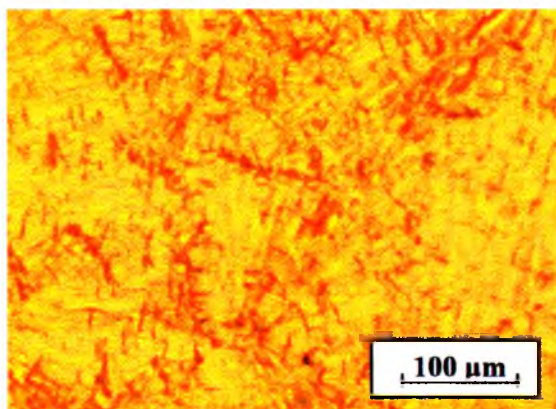
Widoczne na zdjęciu 4.18 równo oddalone linie świadczą o spiralnej strukturze. Są one równoległe do warstwy smektycznej, a odległość między dwiema sąsiadującymi ciemnymi liniami daje skok helisy. Oś helisy jest prostopadła do lini.



Rysunek 4.19 Wachlarzowa tekstura chiralnej antyferroelektrycznej fazy  $\text{SmC}_A^*$  związku 5F6T(2F) a) temperatura 362K b) 377K

Na rysunku 4.19 w górnej części tekstury widoczny jest defekt, utworzony podczas napełniania celki.

Tekstury w kształcie wachlarza obserwuje się dla tych materiałów, które posiadają ferroelektryczną fazę  $\text{SmC}^*$  i antyferroelektryczną fazę  $\text{SmC}_A^*$  oraz wykazują bezpośrednie przejście z fazy smektycznej do fazy izotropowej, z pominięciem fazy cholesterycznej. Przejściu takiemu towarzyszą małe zmiany dwójłomności i niewielka zmiana koloru. Natomiast przejście z fazy  $\text{SmC}^*$  do antyferroelektrycznej fazy  $\text{SmC}_A^*$  jest wyraźnie widoczne przez rozwój dużych łuków wzdłuż kierunku smektycznej warstwy, następuje wówczas wyraźna zmiana dwójłomności [103].

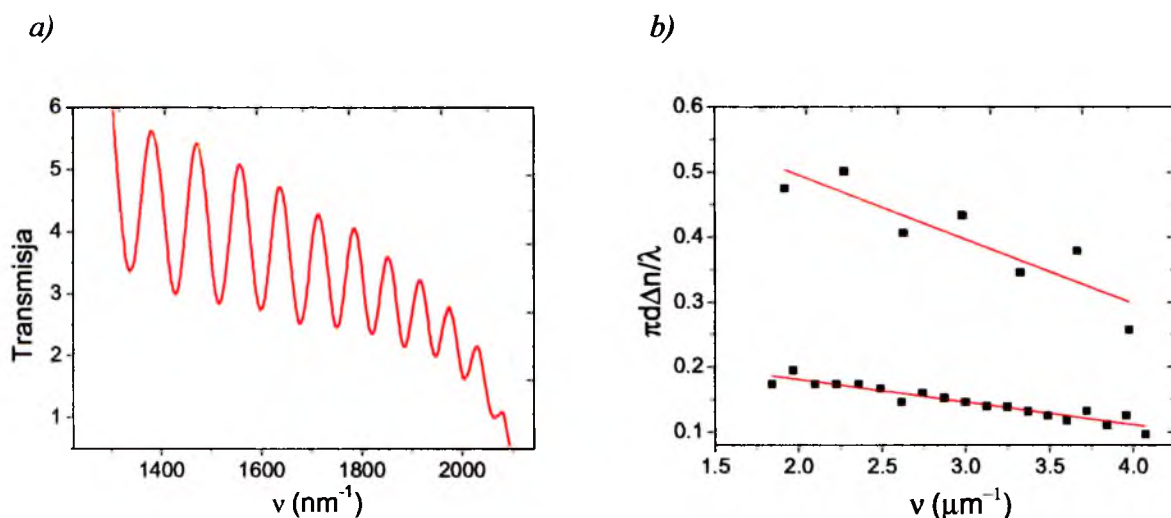


Rysunek 4.20 Tekstura ferroelektrycznej fazy  $\text{SmC}^*$  związku 5F6T(2F) w temperaturze 387K

### 4.3.2. Wyniki pomiarów dwójłomności optycznej

Dwójłomność optyczna została zmierzona metodą interferencyjną dla wszystkich związków badanego szeregu homologicznego. Pomiary zostały przeprowadzone w celkach o uporządkowaniu planarnym o grubości powyżej  $50\mu\text{m}$ . (Dokładny proces przygotowania próbki opisano w rozdziale 3.2, a metodę pomiaru w rozdziale 2.2.1). Wiązka światła przechodzi przez umieszczoną pomiędzy skrzyżowanymi polaryzatorami komórkę ciekłego kryształu i rozszczepia się na dwie wiązki, które następnie interferują ze sobą. Obserwowana zmiana okresów występowania maksimów interferencyjnych związana jest z dyspersją współczynnika załamania światła, a widoczna periodyczność w funkcji liczby falowej związana jest z interferencją na granicach próbki. Uzyskanie wartości dwójłomności w funkcji temperatury było możliwe dzięki dopasowaniu otrzymanych wyników pomiarowych zależnością Fresnela (równanie 2.4), a sama dwójłomność wyznaczona była jako współczynnik nachylenia liniowego.

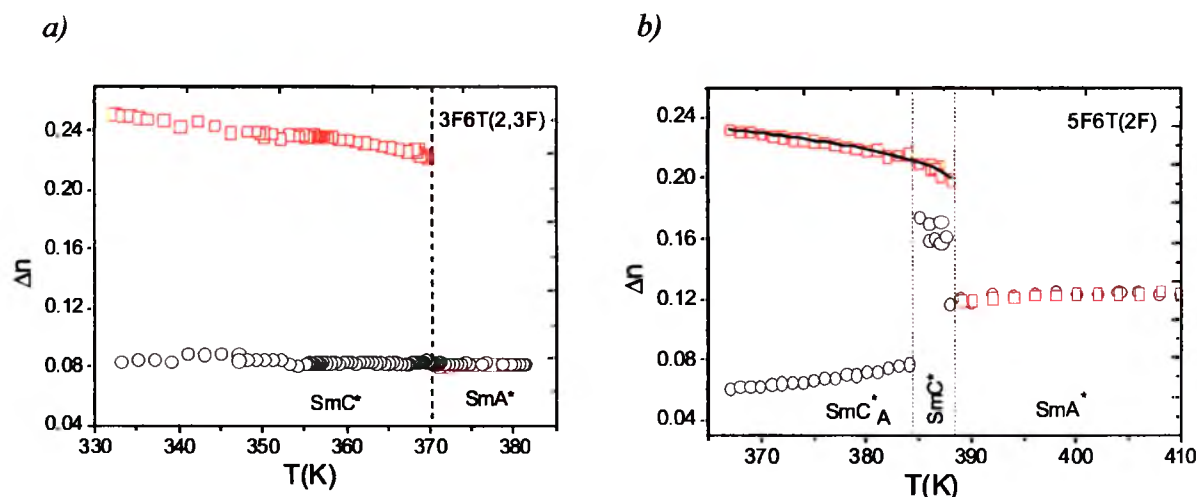
Na rysunku 4.21 zamieszczono zależności intensywności transmitowanego światła białego od długości fali tego światła oraz dopasowanie punktów pomiarowych funkcją 2.4 w temperaturach odpowiadających fazom  $\text{SmA}^*$  i  $\text{SmC}^*$ .



Rysunek 4.21 Widmo transmisyjne światła białego (a) oraz dopasowanie punktów pomiarowych funkcją w temperaturach odpowiadających fazom  $\text{SmA}^*$  i  $\text{SmC}^*$  (b)



Rysunek 4.22 przedstawia przykładowe wyniki pomiarów temperaturowej zależności dwójłomności optycznej uzyskanej metodą interferencyjną dla 3F6T(2,3F) oraz 5F6T(2F).



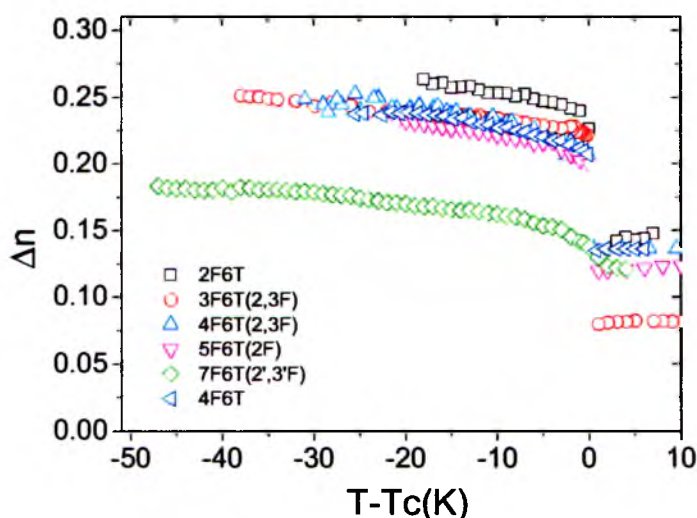
Rysunek 4.22 Temperaturowa zależność dwójłomności optycznej  $\Delta n$  dla związku 3F6T(2,3F) (a) i 5F6T(2F) (b). Dwójłomność mierzona bez obecności pola elektrycznego oznaczono (○) a dwójłomność mierzona w obecności pola elektrycznego oznaczono (□)

Linie ciągłe pokazują dopasowanie i ekstrapolację otrzymanych punktów pomiarowych zależnością potęgową. Dwójłomność w obecności pola elektrycznego osiąga maksymalne wartości, natomiast bez pola wartość dwójłomności w fazach pochyłonych jest zawsze niższa. Zastosowanie pola elektrycznego w fazie de Vries SmA\* powoduje obrót osi cząsteczek wokół stożka i wymusza ustawienie molekuł w kierunku prostopadłym do przyłożonego pola elektrycznego, ale w płaszczyźnie pola elektrycznego fali świetlnej, co w konsekwencji prowadzi do wzrostu wartości dwójłomności. W fazie SmA\* wartość dwójłomności pozostaje bez zmian. W obecności pola elektrycznego, w konwencjonalnej fazie SmA\*, dwójłomność wzrasta wraz z spadkiem temperatury ze względu na wzrost lokalnego parametru porządku.

Na rysunku 4.22a obserwujemy dwójłomność optyczną bez pola i w obecności pola elektrycznego dla związku 3F6T(2,3F). Zachowanie dwójłomności bez przyłożonego pola jest nieco odmienne niż dla pozostałych związków, jak np. dla związku 5F6T(2F) (rysunek 4.22b). Niska wartość dwójłomności  $\Delta n$  może być wyjaśniona pochyleniem molekuł w fazie SmA\* typu de Vries. Mimo że molekuły w tej fazie pochyłone są o pewien kąt od normalnej, to zasięg korelacji pochylenia jest mały (kilka warstw). Wartość składowych współczynników  $n_{\perp}$  i  $n_{\parallel}$  są podobne, wartość dwójłomności  $\Delta n$  jest więc mała. Makroskopowo układ posiada symetrię osiową,  $C_{\infty}$  tak jak w klasycznej fazie SmA\*. Zachowanie dwójłomności  $\Delta n$

w przejściu do fazy pochylonej  $SmC^*$  wyjaśnić można małym skokiem helisy dla związku 3F6T(2,3F). To co obserwujemy to efekt uśrednienia wielu warstw pochylonych o ten sam kąt, ale z różnym kątem azymutalnym (4.22b). Jednak w klasycznym przejściu obserwujemy skok związany ze zmianą symetrii układu.

Na rysunku 4.23 przedstawiono dwójłomności  $\Delta n$  wyznaczone w obecności pola elektrycznego dla badanych związków.



Rysunek 4.23 Dwójłomności  $\Delta n$  wyznaczone w obecności pola elektrycznego dla badanych związków

Wyniki uzyskane w pomiarach dwójłomności pozostają w dobrej zgodności z wynikami optycznego kąta pochylenia. Wartości dwójłomności i wartości optycznego kąta pochylenia zebrane zostały w tabeli 4.5.

Tabela 4.5 Uzyskane maksymalne wartości dwójłomności optycznej i kąta pochylenia dla badanych związków

Związek	2F6T	3F6T(2,3F)	4F6T	4F6T(2,3F)	5F6T(2F)	7F6T(2',3'F)
$\Delta n_{SmA^*}$	0.151	0.083	0.138	0.151	0.124	0.116
$\Delta n_{SmC^*}$	0.253	0.249	0.229	0.233	0.222	0.162
$\theta(rad)$	0.698	0.663	0.689	0.663	0.707	0.541

Metodą interferencyjną zmierzono również składową prostopadłą współczynnika załamania światła  $n_{\perp}$ , która okazała się być przydatna przy wyznaczeniu stosunku anizotropii polaryzowalności  $\Delta\alpha$  do polaryzowalności  $\alpha$ .



Molekularna teoria polaryzowalności łączy zależność między współczynnikami załamania światła, polaryzowalnością molekuly oraz parametrami porządku orientacyjnego. W celu wyznaczenia polaryzowalności molekuly należy skorzystać ze wzoru Lorentz'a - Lorentz'a [27, 28]:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N\alpha}{3\epsilon_0} \quad 4.4$$

gdzie:  $N$  oznacza ilość molekuł w jednostce objętości,  $\alpha$  – polaryzowalność molekuly a  $\epsilon_0$  – przenikalność elektryczną próżni. Równanie (4.4) przyjmuje nieco inną postać w przypadku anizotropowych ciekłych kryształów:

$$\frac{n_{ii}^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N\langle\alpha_{ii}\rangle}{3\epsilon_0} \quad 4.5$$

gdzie:  $n_{ii}$  oznacza składowe współczynnika załamania, a  $\langle\alpha_{ii}\rangle$  – to  $i$ -ta składowa tensora polaryzowalności w układzie laboratoryjnym, a  $n$  jest średnim współczynnikiem załamania:

$$n^2 = \frac{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}{3} \quad 4.6$$

Dla fazy jednoosiowej składowe polaryzowalności próbki można wyrazić przez odpowiednie molekularne składowe tensora polaryzowalności  $\alpha_{ii}$ :

$$\begin{aligned} \langle\alpha_{||}\rangle &= \alpha + \frac{2}{3} \left\{ S \left[ \alpha_{nn} - \frac{1}{2}(\alpha_{||} + \alpha_{nn}) \right] + \frac{1}{2} D(\alpha_{||} - \alpha_{nn}) \right\} \\ \langle\alpha_{\perp}\rangle &= \alpha - \frac{1}{3} \left\{ S \left[ \alpha_{nn} - \frac{1}{2}(\alpha_{||} + \alpha_{nn}) \right] + \frac{1}{2} D(\alpha_{||} - \alpha_{nn}) \right\} \end{aligned} \quad 4.7$$

Natomiast dla fazy dwuosiowej składowe polaryzowalności posiadają trzy niezależne składowe wyrażone są wzorami:

$$\begin{aligned} \langle\alpha_{11}\rangle &= \alpha - \frac{1}{3} \left\{ (S - P) \left[ \alpha_{nn} - \frac{1}{2}(\alpha_{||} + \alpha_{nn}) \right] + \frac{1}{2} (D - C)(\alpha_{||} - \alpha_{nn}) \right\} \\ \langle\alpha_{22}\rangle &= \alpha - \frac{1}{3} \left\{ (S + P) \left[ \alpha_{nn} - \frac{1}{2}(\alpha_{||} + \alpha_{nn}) \right] + \frac{1}{2} (D + C)(\alpha_{||} - \alpha_{nn}) \right\} \\ \langle\alpha_{33}\rangle &= \alpha + \frac{2}{3} \left\{ S \left[ \alpha_{nn} - \frac{1}{2}(\alpha_{||} + \alpha_{nn}) \right] + \frac{1}{2} D(\alpha_{||} - \alpha_{nn}) \right\} \end{aligned} \quad 4.8$$

Dla molekuł o symetrii osiowej  $\alpha_{nn} = \alpha_{||}$ , składowe polaryzowalności przyjmują postać:

$$\langle \alpha_{\parallel} \rangle = \alpha + \frac{2}{3} S \Delta \alpha \quad \langle \alpha_{\perp} \rangle = \alpha - \frac{1}{3} S \Delta \alpha \quad 4.9$$

gdzie:  $\Delta \alpha = (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$ ,  $\Delta \alpha$ - anizotropia polaryzowalności

Po podstawieniu do równania (4.5) odpowiednich składowych polaryzowalności i współczynnika załamania światła przyjmuje on postać:

$$\frac{n_{\parallel}^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N \langle \alpha_{\parallel} \rangle}{3 \epsilon_0} \quad \frac{n_{\perp}^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N \langle \alpha_{\perp} \rangle}{3 \epsilon_0} \quad 4.10$$

Po odjęciu stronami równań i po podzieleniu przez równanie (4.4) otrzymujemy:

$$\frac{n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2}{n^2 - 1} = \frac{S \Delta \alpha}{\alpha} \quad 4.11$$

gdzie:  $S$  - oznacza parametr porządku,  $\Delta \alpha$  – anizotropię polaryzowalności molekuly, a  $\alpha$  – średnią polaryzowalność molekuly.

Metoda interferencji pozwoliła na wyznaczenie takich wielkości makroskopowych jak składowe współczynnika załamania światła. Wyniki pomiarów dwójłomności i prostopadłej składowej współczynnika załamania ( $\Delta n$  i  $n_{\perp}$ ) pozwoliły sprawdzić zależność między makroskopowo obserwowaną anizotropią współczynnika załamania a mikroskopowymi składowymi tensora polaryzowalności. W efekcie można tą metodą wyznaczyć parametr porządku  $S$  i porównać go z parametrem porządku wyznaczonym metodą spektroskopii podczerwieni.

Z przeprowadzonych symulacji komputerowych molekuł obliczono składowe momentu dipolowego oraz składowe polaryzowalności molekuly, które posłużyły do dalszych obliczeń wielkości stosunku anizotropii polaryzowalności  $\Delta \alpha$  do polaryzowalności  $\alpha$ . Składowa  $\alpha_z$  jest składową równoległą  $\alpha_{\parallel}$ . Natomiast składową prostopadłą  $\alpha_{\perp}$  wyznaczono na podstawie równania:

$$\alpha_{\perp} = \frac{(\alpha_x + \alpha_y)}{2} \quad 4.12$$

Znajomość obu składowych polaryzowalności: równoległej  $\alpha_{\parallel}$  i prostopadłej  $\alpha_{\perp}$  pozwoliła na wyznaczenie anizotropii polaryzowalności ze wzoru:

$$\Delta \alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} \quad 4.13$$

Prosto obliczyć możemy również średnią wartość polaryzowalności z równania:

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z}{3} \quad 4.14$$

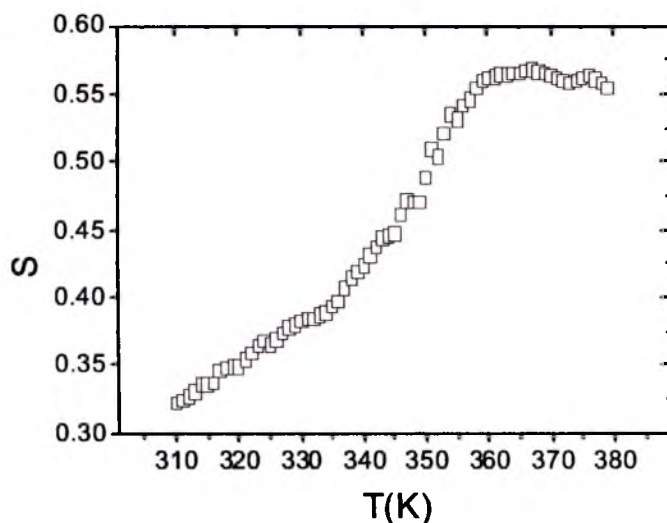
Obliczenia umożliwiły wyznaczenie wielkości stosunku anizotropii polaryzowalności  $\Delta\alpha$  do polaryzowalności  $\alpha$ . Wielkości te wyznaczone z symulacji komputerowej molekuly zawiera tabela 4.6

*Tabela 4.6 Składowe i anizotropie polaryzowalności, wielkość stosunku anizotropii polaryzowalności  $\Delta\alpha$  do polaryzowalności  $\alpha$  oraz parametr porządku  $S$  wyznaczony z równania 4.11 i wyznaczony metodą spektroskopii podczerwieni*

Związek	$\alpha_{  } \cdot 10^{-38}$ (C*m <sup>2</sup> /V)	$\alpha_{\perp} \cdot 10^{-38}$ (C*m <sup>2</sup> /V)	$\bar{\alpha} \cdot 10^{-38}$ (C*m <sup>2</sup> /V)	$\Delta\alpha \cdot 10^{-38}$ (C*m <sup>2</sup> /V)	$\Delta\alpha/\alpha$	Parametr porządku $S$ w $SmA^*$	Parametr porządku $S$ z IR
2F6T	8.66	3.32	5.10	5.34	1.05	0.55	0.52
3F6T(2,3F)	8.59	3.34	5.09	5.25	1.03	0.49	0.45
4F6T	8.68	3.52	5.24	5.16	0.98	0.55	0.54
4F6T(2,3F)	8.72	3.56	5.28	5.16	0.98	0.51	0.54
5F6T(2F)	8.84	3.68	5.40	5.16	0.95	0.59	0.52
7F6T(2',3'F)	8.97	3.96	5.63	5.02	0.89	0.59	0.56*

\*parametr wyznaczony z pomiarów optycznych

Korzystając z pomiarów optycznych, można również wyznaczyć parametr porządku  $S$ . W ten właśnie sposób (równanie 4.17) został wyznaczony parametr  $S$  dla związku 7F6T(2',3'F), prezentowany na rysunku 4.24. Wartości parametru  $S$  dla wszystkich związków zamieszczono w tabeli 4.6.



Rysunek 4.24 Parametr porządku  $S$  wyznaczony na podstawie pomiarów optycznych dla związku  $7F6T(2',3'F)$

Wielkość  $\Delta\alpha/\alpha$  można wyznaczyć również doświadczalnie. W tym celu należy wyznaczyć parametr porządku  $S$  z pomiaru absorbancji w podczerwieni oraz dwójłomność optyczną  $\Delta n$  i składową prostopadłą współczynnika załamania światła  $n_{\perp}$  metodą interferencyjną. Pomiar dwójłomności optycznej oraz składowej prostopadłej współczynnika załamania światła  $n_{\perp}$  umożliwił wyznaczenie składowej równoległej  $n_{\parallel}$  ze wzoru:

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} \quad 4.15$$

Dysponując wartościami dwójłomności optycznej oraz składowymi współczynnika załamania światła, możemy wyznaczyć średnią wartość współczynnika załamania światła  $n$  z równania:

$$n^2 = \frac{2n_{\perp}^2 + n_{\parallel}^2}{3} \quad 4.16$$

Pomiary i proste obliczenia pozwoliły na wyznaczenie wielkości stosunku anizotropii polaryzowalności  $\Delta\alpha$  do polaryzowalności  $\alpha$  ze wzoru:

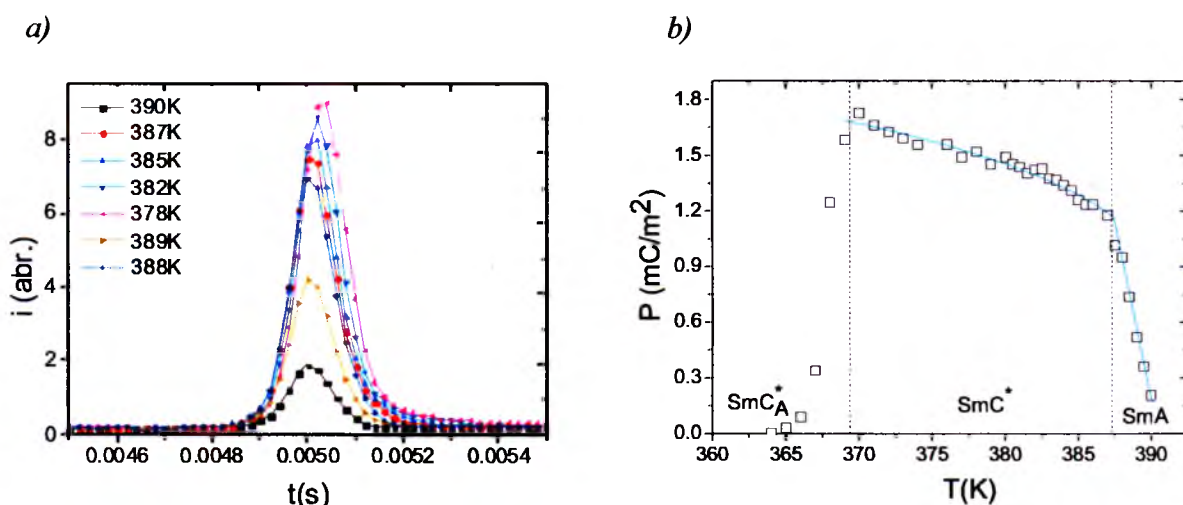
$$\frac{n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2}{n^2 - 1} = \frac{S\Delta\alpha}{\alpha} \quad 4.17$$

Porównanie wielkości  $\Delta\alpha/\alpha$  wyznaczonej z symulacji komputerowej molekuly i wyznaczonej doświadczalnie świadczy o dobrej zgodności doświadczenia z teorią.

### 4.3.3. Wyniki pomiarów polaryzacji spontanicznej

Pomiar polaryzacji spontanicznej przeprowadzony został dla wszystkich badanych związków ciekłokrystalicznych, przy wykorzystaniu metody fali trójkątnej, omówionej w rozdziale 2.2.3. Natężenie rejestrowanego prądu odwrócenia polaryzacji jest zależne od przyłożonego napięcia oraz temperatury. Kształt pików prądowych rejestrowanych podczas pomiaru zależy od struktury fazy i częstotliwości przykładanego sygnału. Analizując kształt, można więc określić fazy występujące w badanych substancjach.

Przykładowe, przepływające przez związek 5F6T(2F) prądy w różnych temperaturach przedstawia rysunek 4.25a. Prądy te zostały wywołane przyłożonym do próbki polem elektrycznym o częstotliwości 100Hz.



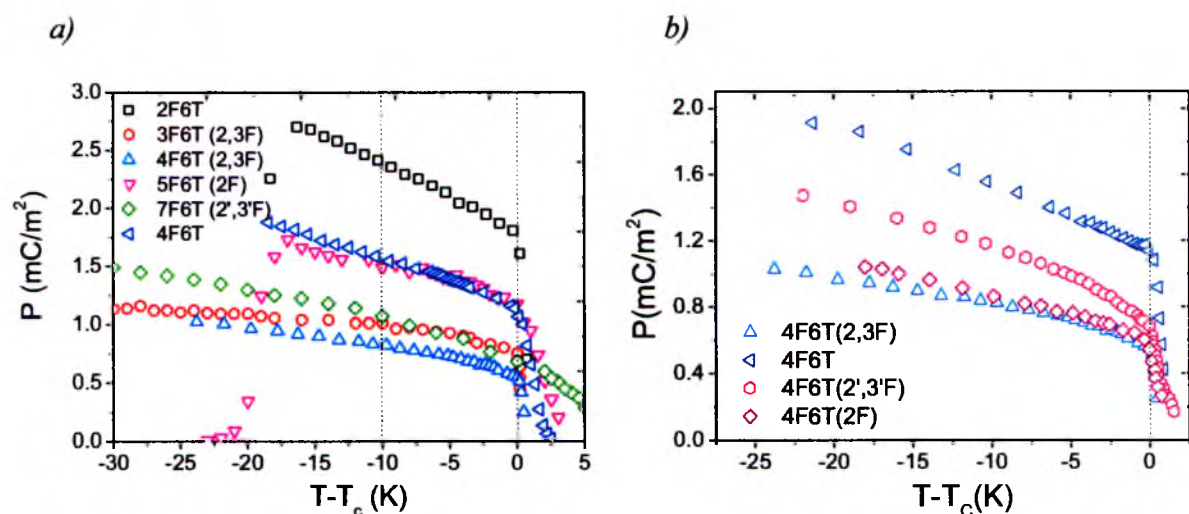
Rysunek 4.25 Prądy depolaryzacji przepływające przez próbkę ciekłokrystaliczną (a) oraz zależność spontanicznej polaryzacji (b) od temperatury dla związku 5F6T(2F)

Pik wywołany zmianami polaryzacji pod wpływem przyłożonego pola obserwujemy poniżej temperatury 390K, ale już powyżej temperatury 387K pik wyraźnie słabnie i próbka przechodzi do paraelektrycznej fazy  $SmA^*$ . W fazie tej kąt pochylenia direktora jest równy zero i dlatego nie obserwujemy polaryzacji spontanicznej. Widoczny jest natomiast, w pobliżu przejścia fazowego  $SmC^*$  -  $SmA^*$  - odwrotny efekt piezoelektryczny (efekt indukowanego polem pochylenia direktora) obserwowany na wykresie zależności polaryzacji spontanicznej od temperatury  $P(T)$  w postaci „ogona”. (rysunek 4.25b)

W celu uzyskania wartości polaryzacji spontanicznej w funkcji temperatury dla poszczególnych związków odseparowano prądy depolaryzacji, a następnie scałkowano je po

czasie. Skończony opór próbki oraz prąd ładowania kondensatora eliminujemy poprzez odcięcie tła (rysunek 4.25a).

Wyniki polaryzacji spontanicznej w funkcji temperatury zredukowanej dla zbadanych związków pokazano na rysunku 4.26a. Na rysunku 4.26b umieszczono wyniki polaryzacji spontanicznej dla związków prezentowanych w publikacji [77]. Związki przedstawione na rysunku 4.26b mają identyczną długość łańcucha, różnią się jedynie podstawnikami fluorowymi w mezogenie.



Rysunek 4.26 Zmiany polaryzacji spontanicznej w funkcji temperatury zredukowanej dla a) badanych związków w fazie  $\text{SmC}^*$  i  $\text{SmC}_A^*$ , b) związków prezentowanych w publikacji [77]

Charakter zmian polaryzacji spontanicznej w funkcji temperatury we wszystkich badanych homologach nF6T jest podobny i typowy dla związków z fazą ferroelektryczną. Wraz ze wzrostem temperatury polaryzacja spontaniczna maleje. Jest to związane z rosnącym uporządkowaniem dipoli. Natomiast w paraelektrycznej fazie  $\text{SmA}^*$  polaryzacja zanika. Wpływ na wartość polaryzacji spontanicznej ma nie tylko zmiana długości fluorowanego łańcucha, ale duże znaczenie ma również fluor podstawiony w pierścieniu fenyłowym. Obniżenie wartości polaryzacji spontanicznej obserwujemy, gdy fluor jest podstawiony w pobliżu centrum chiralności. Ten sam efekt zaobserwowano przy podstawieniu rdzenia atomami chloru [104]. Podstawienie atomu fluoru w rdzeniu molekuly zmienia moment dipolowy grupy karbonylowej. Położenie atomu fluoru blisko chiralnego centrum sprawia, że obrót molekuly wokół jej dłuższej osi zwiększa przeszkody steryczne [105]. Dane doświadczalne wskazują, że podstawienie w pozycji (2F) i (2,3F) powoduje zmniejszenie



polaryzacji prawie dwukrotnie, w przypadku podstawienia (2',3'F) wartość polaryzacji spontanicznej jest wyraźnie mniejsza w porównaniu ze związkami o identycznej długości ogona, ale o niepodstawionych mezogenach (rysunek 26b). Zmniejszoną polaryzację w przypadku podstawienia atomów fluoru w pozycji (2',3'F) można tłumaczyć pojawieniem się przeszkód sterycznych. Atomy fluoru mogą obniżać całkowity poprzeczny moment dipolowy, sprzężony z grupą chiralną. Niska wartość polaryzacji spontanicznej świadczy o słabym sprzężeniu z grupą chiralną. Jeżeli natomiast rozważymy wpływ długości fluorowanego łańcucha na wartości polaryzacji, to zaobserwujemy, że polaryzacja maleje dla rosnącej długości łańcucha fluorowanego. Zwiększanie liczby atomów fluoru w łańcuchu powoduje zwiększenie odległości między warstwami, co w konsekwencji zmniejsza polaryzację. Zatem podstawienie atomami fluoru (w trójfenyłowym rdzeniu oraz w łańcuchu) ma znaczny wpływ na otrzymane wartości polaryzacji spontanicznej badanych związków. Największą wartość polaryzacji spontanicznej wykazują zatem związki nieposiadające atomów fluoru w rdzeniu i o najkrótszym fluorowanym ogonie (2F6T). Dwuosiowość molekuly jest przyczyną wysokiej polaryzacji spontanicznej molekuł bez podstawników fluorowych. Duża wartość polaryzacji spontanicznej może wynikać również ze wzrostu wartości składowej prostopadłej momentu dipolowego. Znaczący moment dipolowy wynika z silnego sprzężenia między grupą karboksylową i centrum chiralnym. (tabela 4.1)

Za wyniki pomiarów spontanicznej polaryzacji uzyskane dla badanych substancji, mogą być odpowiedzialne wartości kątów pochylenia. Zatem przebieg polaryzacji spontanicznej jest kompatybilny z wynikami pomiarów kąta pochylenia opisanymi w rozdziale 4.3.4.

Zależność polaryzacji spontanicznej czy kąta pochylenia od temperatury opisać można prostą funkcją potęgową:

$$P_s(T) = P_0(T_c - T)^\beta \quad 4.18$$

gdzie:  $\beta$  jest wykładnikiem krytycznym. Dopasowanie temperaturowej zależności polaryzacji funkcją potęgową dało poza wartościami spontanicznej polaryzacji, wartości wykładników krytycznych  $\beta$ , temperaturę przejścia z fazy  $SmA^*$  do pochylonego smektyka oraz wartości polaryzacji  $P_0$  w temperaturze przejścia. Parametry te zestawione zostały w tabeli 4.7. Przykładowe dopasowanie funkcji przedstawiono dla związku 5F6T(2F). (rysunek 4.25b)



Tabela 4.7 Wartości polaryzacji i parametry dopasowanej krzywej teoretycznej dla badanych związków

Wzór związku	$P \text{ (mC/m}^2\text{)}$	$P_0 \text{ (mC/m}^2\text{)}$ ( $T=T_C$ )	$T_C \text{ (K)}$	$\beta/P$	$\beta/\theta$
2F6T	2.4	1.80	408	-	-
3F6T (2,3F)	1.0	0.75	370	0.24	0.25
4F6T	1.6	1.14	410	0.24	0.25
4F6T (2,3F)	0.8	0.53	371	0.25	0.25
4F6T (2',3'F)*	1.2	0.68	342	0.22	-
5F6T (2F)	1.5	1.16	388	0.23	0.25
7F6T (2',3'F)	1.1	0.79	354	0.25	0.25

\* dane zaczerpnięte z publikacji [77]

Istotny jest również fakt, iż dzięki dopasowaniu temperaturowych zależności polaryzacji spontanicznej  $P$  uzyskano dla przejścia  $\text{SmA}^* - \text{SmC}^*$  wykładnik krytyczny bliski wartości  $\beta=0.25$ . Podobne wartości wykładnika krytycznego uzyskano w pomiarach kąta pochylenia molekuł. Z powyższych rozważań wynika, że na podstawie uzyskanej wartości parametru  $\beta$ , po dopasowaniu teoretycznej zależności od temperatury do danych pomiarowych, można próbować określić rodzaj przejścia fazowego na granicy fazy ortogonalnej i pochylonej. Uzyskane wyniki polaryzacji spontanicznej dla badanych związków są w dobrej zgodności z modelem Landaua. Dla wielu substancji, dane prezentowane w literaturze i w niniejszej pracy, tylko w ograniczonym zakresie temperaturowym (ok. 10K poniżej temperatury przejścia  $T_C$ ) dają dobre dopasowanie z wykładnikiem zbliżonym do wartości przewidywanej przez model Landaua. Zakres ten jest zwykle tym mniejszy im większa jest wartość spontanicznej polaryzacji próbki. Wartości temperatur przejść fazowych z fazy para- do ferroelektrycznej uzyskane z pomiarów spontanicznej polaryzacji są na ogół zgodne z wartościami uzyskanymi innymi metodami pomiarowymi. Przyczyną ewentualnych różnic może być odwrotny efekt piezoelektryczny, występujący w fazie  $\text{SmA}^*$ , który poprzez indukowanie dodatkowego pochylenia molekuł może w nieznaczny sposób wpływać na wartości uzyskanych parametrów.

#### 4.3.4. Optyczny pomiar kąta pochylenia oraz wyznaczenie kąta pochylenia molekuł w warstwie

W celu określenia pochylenia molekuł w warstwach smektycznych wykorzystano mikroskop polaryzacyjny i rejestrowano zmiany kierunku osi optycznej próbki wywołanej

przyłożonym polem elektrycznym (metoda opisana w rozdziale 2.2.2). Wszystkie substancje badano w funkcji temperatury dla dodatniej i ujemnej polaryzacji pola elektrycznego. Do wyznaczenia kąta pochylenia molekuł wykorzystano metodę spektroskopii podczerwieni. W tym przypadku kąt pochylenia molekuł  $\theta$  wyznaczono wprost z definicji parametru porządku  $S$  otrzymanego z analizy pomiarów podczerwieni.

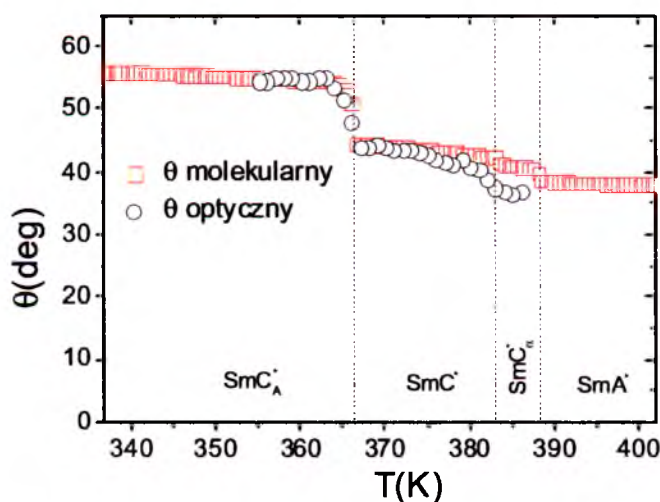
$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad 4.19$$

Przekształcając powyższe równanie do postaci:

$$\langle \sin^2 \theta \rangle = \frac{2}{3} (1 - S) \quad 4.20$$

można wyznaczyć molekularny kąt pochylenia w funkcji temperatury.

Rysunek 4.27 przedstawia przykładowe wyniki pomiarów temperaturowej zależności kąta pochylenia uzyskanego metodą optyczną oraz kąta pochylenia wyznaczonego z parametru porządku  $S$  dla związku 5F6T(2F).



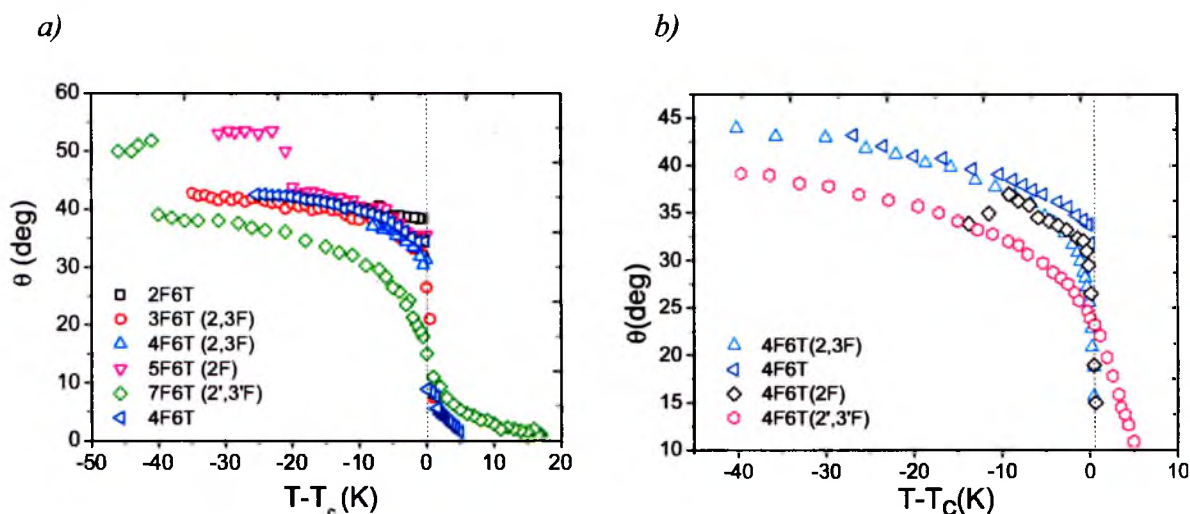
Rysunek 4.27 Zmiany molekularnego kąta pochylenia oraz kąta pochylenia molekuł wyznaczonego z pomiarów optycznych w funkcji temperatury dla związku 5F6T(2F)

Porównanie pokazuje, że kąty te wyraźnie zaczynają się różnić w pobliżu przejścia  $SmC^* - SmA^*$ . W fazie  $SmA^*$  kąt optyczny jest równy zero, mimo że kąt pochylenia molekuł jest różny od zera. Z analizy przebiegu kąta pochylenia molekuł wnioskować można, że faza  $SmA^*$  jest fazą pochyłą. Fakt, że optyczny kąt pochylenia w tej fazie jest równy zero jest wynikiem jednorodnego rozkładu molekuł na pobocznicę stożka. Taki rozkład powoduje

uśrednienie rzutu na płaszczyznę smektyczną, w efekcie czego, żaden kierunek nie jest wyróżniony, a pochylenie nie jest rejestrowane w pomiarach optycznych. W niższych temperaturach znacznie więcej molekuł przyjmuje ten sam kierunek na pobocznicę stożka i dlatego w niższych temperaturach obserwujemy wyższe wartości kąta pochylenia. Analizując zmiany molekularnego kąta pochylenia w przejściu między fazą  $SmA^*$  i  $SmC^*$ , obserwuje się niewielki wzrost wartości kąta pochylenia. Wartości kąta pochylenia uzyskane w pomiarach optycznych zbliżają się do wartości otrzymanych z analizy pomiarów w podczerwieni w miarę obniżania temperatury.

Pomiar zależności kąta pochylenia od temperatury pozwolił zaobserwować również fazę antyferroelektryczną dla dwóch związków, 7F6T(2',3'F) i 5F6T(2F). (rysunek 4.28a) Wartość optycznego kąta dla związku 7F6T(2',3'F) wzrosła skokowo w temperaturze 315K, a dla 5F6T(2F) w temperaturze 367K przy przejściu z ferroelektrycznej fazy  $SmC^*$  do antyferroelektrycznej fazy  $SmC_A^*$ . Jest to typowe przejście I-go rodzaju, charakterystyczne dla fazy antyferroelektrycznej.

Zmiany kąta pochylenia molekuł w funkcji temperatury dla związków z badanego szeregu homologicznego nF6T przedstawia rysunek 4.28.



Rysunek 4.28 Zmiany optycznego kąta pochylenia w funkcji temperatury zredukowanej dla badanych związków (a), dane zaczerpnięte z publikacji [77] (b)

Analizując wyniki pomiarów kąta pochylenia, zauważyć można, iż podstawienie fluoru w rdzeniu ma znaczny wpływ na otrzymane wartości. Dane doświadczalne wskazują, że podstawienia w pozycji (2F) i (2,3F) dla badanej serii nF6T, nie zmieniają w sposób

znaczący kąta pochylenia. Kąt ten w fazie  $\text{SmC}^*$  wynosi od około  $30^\circ$  w temperaturze przejścia i wzrasta do wartości bliskich  $45^\circ$  w niskich temperaturach. Podstawienie atomów fluoru w pozycji (2',3'F) zmniejsza znacznie wartości kąta pochylenia. Wartość kąta pochylenia molekuł w fazie  $\text{SmC}^*$  dla związków 7F6T(2',3'F) i 4F6T(2',3'F) nie przekracza wartości  $39^\circ$ . Efekt podstawienia fluoru w mezogenie widoczny jest wyraźnie na rysunku 4.28b, gdzie zmianie nie ulega długość łańcucha, a jedynie pozycja atomów fluoru w rdzeniu.

Długość fluorowanego łańcucha ma również wpływ na kąt pochylenia direktora, a mianowicie wydłużenie terminalnego łańcucha zmniejsza kąt pochylenia. Zachowanie to jest podobne do zmian polaryzacji spontanicznej. Kąt pochylenia molekuł ma znaczny wpływ na polaryzację, ponieważ pochylenie molekuł wpływa na dynamikę reorientacyjną wokół długiej osi molekuly.

Analizując wyniki pomiarów, obserwujemy typowe zachowanie kąta pochylenia direktora dla fazy ferroelektrycznej. W górnej granicy zakresu temperaturowego fazy  $\text{SmC}^*$  następuje gwałtowny spadek wartości kąta pochylenia, a w samym przejściu osiąga on wartość równą zero. W pozostałym zakresie fazy ferroelektrycznej optyczny kąt pochylenia przyjmuje w przybliżeniu stałą wartość.

W ujęciu termodynamicznej teorii przejść fazowych kąt pochylenia direktora jest jednym z parametrów uporządkowania fazy. Zależność kąta pochylenia od temperatury można opisać funkcją potęgową (podobnie jak zależność polaryzacji spontanicznej od temperatury).

$$\theta(T) = \theta_0 (T_c - T)^\beta \quad 4.21$$

gdzie  $\beta$  to wykładnik krytyczny, a  $\theta_0$  jest stałą charakterystyczną dla danej substancji.

Dopasowanie temperaturowej zależności kąta pochylenia zależnością stosowaną do opisu przejścia ferroelektryk - paraelektryk pozwoliło na wyznaczenie temperatur przejść fazowych  $T_c$  i wartości wykładników krytycznych  $\beta$ . Wartości współczynników krytycznych są charakterystyczne dla punktu trójkrytycznego i zamieszczone zostały w tabeli 4.7. Parametry mogą odbiegać od modelu Landaua, ponieważ blisko przejścia fluktuacje są duże. Wartości kąta pochylenia molekuł zamieszczone zostały w tabeli 4.4 i 4.5.

Z zależności kąta nachylenia mierzonego w funkcji temperatury trudno jednoznacznie określić rodzaj przejścia fazowego. Przejście I-go rodzaju może być zdominowane przez silny i wchodzący w głąb fazy paraelektrycznej odwrotny efekt piezoelektryczny, przez co

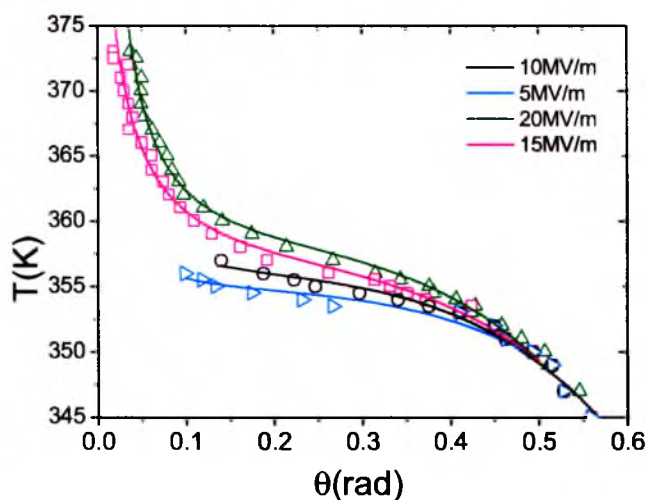
przejście I-go rodzaju sprawia wrażenie przejścia ciągłego. Zatem pomiar kąta pochylenia direktora dla określonego pola elektrycznego nie pozwala na jednoznaczne określenie rodzaju przejścia fazowego.

Wzrost długości fluorowanej części łańcucha wpływa zarówno na zmniejszanie się wartości spontanicznej polaryzacji jak i kąta pochylenia direktora.

#### 4.3.5 Odwrotny efekt piezoelektryczny

Kąt nachylenia direktora wykazuje w przejściu  $\text{SmA}^* - \text{SmC}^*$  silną zależność od natężenia pola elektrycznego, zwłaszcza dla związków  $7\text{F6T}(2',3'\text{F})$  i  $4\text{F6T}(2',3'\text{F})$ . Zależność ta świadczy o występowaniu odwrotnego efektu piezoelektrycznego, widocznego dla badanych materiałów. Przypadek ten można wytłumaczyć zmniejszonym skurczem warstwy smektycznej dla tych związków. W smektykach typu de Vries nie ma istotnych zmian w grubości warstwy smektycznej w przejściu  $\text{SmA}^* - \text{SmC}^*$ , czyli nie ma kompresji warstw smektyka wywołanej nachyleniem a energia elastyczna jest mała. W rezultacie obserwujemy silny odwrotny efekt piezoelektryczny.

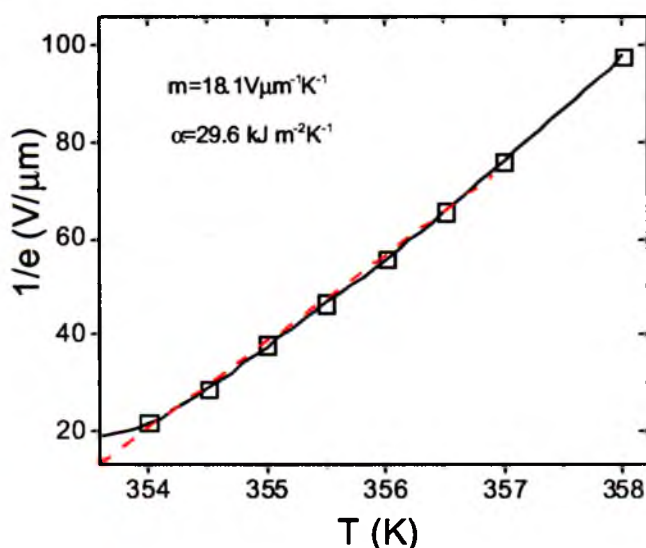
Rysunek 4.29 przedstawia wyniki pomiarów temperaturowej zależności kąta pochylenia uzyskanego metodą optyczną dla związku  $7\text{F6T}(2',3'\text{F})$ . Na rysunku wyraźnie widoczna jest zmiana wielkości odwrotnego efektu piezoelektrycznego w zależności od przyłożonego napięcia.



Rysunek 4.29 Zmiany optycznego kąta pochylenia w funkcji temperatury dla związku  $7\text{F6T}(2',3'\text{F})$ . Grubość celki około  $7,1 \mu\text{m}$ . Pomiar wykonany dla różnych pól elektrycznych.

Aby zminimalizować odwrotny efekt piezoelektryczny, pomiar w fazie  $\text{SmA}^*$  dla ustalonej temperatury przeprowadzano dla jak najniższych napięć w zakresie poniżej wartości nasycania kąta pochylenia.

Odwrotny efekt piezoelektryczny zależy od przyłożonego pola i jest zdefiniowany jako  $\theta(E) = eE$ , gdzie  $e$  jest współczynnikiem odwrotnego efektu piezoelektrycznego. Odwrotność współczynnika  $e$  zależy liniowo od temperatury, jak przedstawiono na rysunku 4.30.



Rysunek 4.30 Temperaturowa zależność odwrotności współczynnika  $e$

Odwrotny efekt piezoelektryczny jest ściśle związany z występowaniem modu miękiego, opisanego w rozdziale 4.4.

#### 4.3.6. Analiza zależności polaryzacji spontanicznej jako funkcji kąta pochylenia molekuł

Porównując pomiary elektrooptyczne dla różnych homologów, zauważyć można, że wartość nasycenia optycznego kąta nachylenia direktora oraz wartość polaryzacji spontanicznej znacząco zmniejszają się dla materiałów z podstawieniem atomu fluoru w środkowej części rdzenia,  $\text{nF6T}(2',3'\text{F})$ . Pomiary polaryzacji spontanicznej  $P$  zostały przedstawione na rysunku 4.26, a optyczne pomiary kąta nachylenia molekuł przedstawiono



na rysunku 4.28. Polaryzacja spontaniczna jest ściśle związana z kątem pochylenia molekuł. Na rysunku 4.31 widzimy, iż polaryzacja jest liniowo sprzężona z kątem pochylenia molekuł, ale tylko w ograniczonym zakresie temperatur, zazwyczaj ok. 10K poniżej temperatury przejścia fazowego,  $T_C$ . Bardziej szczegółowego opisu przejścia  $SmA^* - SmC^*$  dokonać można przy pomocy modelu Landaua, stosując analizę rozwinięcia energii swobodnej:

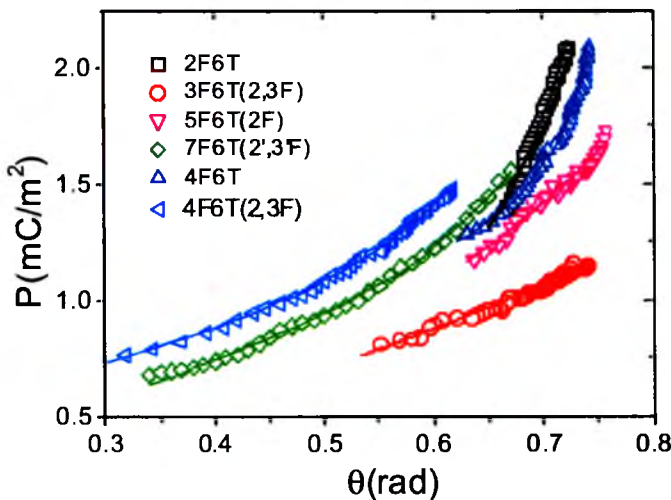
$$f - f_0 = \frac{1}{2} \alpha (T - T_c) \theta^2 + \frac{1}{4} b \theta^4 + \frac{1}{6} c \theta^6 - CP\theta + \frac{P^2}{2\chi\epsilon_0} - \frac{1}{2} \Omega P^2 \theta^2 + \frac{1}{4} \eta P^4 - PE \quad 4.22$$

Trzy pierwsze człony stanowią rozwinięcia Landaua w fazie  $SmC^*$  i zależą od parzystych potęg parametru porządku  $\theta$  a parametry  $\alpha$ ,  $b$ ,  $c$  są stałymi rozwinięcia. Współczynnik przy drugim wyrazie rozwinięcia (4.22) odpowiada za rodzaj przejścia fazowego pomiędzy fazą paraelektryczną  $SmA$  i ferroelektryczną  $SmC$ . Jeśli współczynnik rozwinięcia  $b > 0$ , to mamy wówczas przejście drugiego rodzaju. Dla przejścia drugiego rodzaju temperaturowe zależności parametru porządku przyjmują poniższą zależność:

$$P_s = P_0 (T_c - T)^\beta \quad 4.23$$

z wykładnikiem krytycznym  $\beta = 0,5$ .

W przypadku występowania punktu trójkrytycznego współczynnik  $b = 0$ , wtedy należy uwzględnić trzeci wyraz z rozwinięcia równania 4.22. Minimalizacja energii swobodnej prowadzi do podobnego rozwiązania, ale z wykładnikiem krytycznym  $\beta = 0,25$  (tabela 4.7), co wskazuje na trójkrytyczny charakter przejścia  $SmA^* - SmC^*$ . W celu określenia sprzężenia pomiędzy polaryzacją spontaniczną a pochyleniem direktora, wykreślano zależność pomiarów polaryzacji  $P$  jako funkcji kąta  $\theta$  (rysunek 4.31)



Rysunek 4.31 Zależność spontanicznej polaryzacji od kąta pochylenia molekuł dla badanych związków



Analizując zależność między spontaniczną polaryzacją i kątem pochylenia direktora, zauważyć można, że tylko dla związku 2F6T ( $n = 2$ ) polaryzacja zależy w liniowy sposób od kąta pochylenia. Dla  $n > 3$  wszystkie homologi wykazują znacząco nieliniową zależność. Jak się okazuje, dane eksperymentalne nie przedstawiają zależności liniowej przewidzianej klasycznym modelem Landau'a. Zachodzi więc konieczność uwzględnienia członów rozwinięcia gęstości energii swobodnej, zależnych od wyższych potęg polaryzacji spontanicznej przedstawionych w równaniu 4.22. Sprzężenie między spontaniczną polaryzacją  $P$  i kątem pochylenia molekuł  $\theta$  znajduje odzwierciedlenie w czwartym i piątym członie równania 4.22 i pozwala na wyznaczenie współczynników  $C$  i  $\Omega$ . W wyrazie opisującym sprzężenie  $P$  i  $\theta$  występuje parametr  $C$ , który jest związany z chiralnością układu (w układach achiralnych parametr  $C = 0$ ). Kolejny człon związany jest z obniżeniem entropii spowodowanym wzrostem uporządkowania polarnego w materiale. Ostatni człon równania 4.22 opisuje wkład ze względu na niezerową wartość pola elektrycznego. Poszczególne właściwości badanych materiałów ferroelektrycznych są scharakteryzowane poprzez wartości wyznaczonych współczynników Landaua, tj.  $C\chi$ ,  $\Omega$ ,  $\mu$ ,  $\alpha$ , i  $c$ . W tabeli 4.8 zestawiono wartości wyznaczonych współczynników Landaua:

Tabela 4.8 Wartości współczynników Landaua

Związek	$C\chi(10^8 \text{Vm}^{-3})$	$\Omega(10^{10} \text{m/F})$	$\mu(10^6 \text{Vm}^{-2})$	$\alpha(\text{kJ/m}^3 \text{K})$	$c(10^6 \text{Jm}^{-3})$
2F6T	1.71	1.5	-9.8	54.8	2.7
3F6T(2,3F)	1.50	0.7	$\cong 0$	63.9	3.6
4F6T	1.03	2.1	-2.2	-	5.1
4F6T(2,3F)	1.28	1.7	-2.4	54.4	5.2
4F6T(2',3'F)	1.45	4.2	-23.1	35.2 <sup>e</sup>	6.1
5F6T(2F)	1.57	2.2	-1.5	89.2	7.2
7F6T(2',3'F)	1.49	4.6	-34.3	31./ 29.6 <sup>e</sup>	4.7

Analizując współczynniki Landau [106,107],  $b/c < 0.05$  (tabela 4.8), można zauważyć, że przejście  $\text{SmA}^* - \text{SmC}^*$  jest wyraźnie trójkrytyczne dla homologów  $n=3-7$  w przeciwieństwie do związku 2F6T, w którym obserwujemy przejście pierwszego rodzaju.

Minimalizując równanie gęstości energii swobodnej (4.22) względem polaryzacji otrzymamy:

$$\eta P^3 + \left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{\mu^2}{K_3} - \Omega\theta^2\right)P - \left(C + \frac{\Lambda\mu}{K_3} + \frac{\mu d}{K_3}\theta^2\right)\theta = 0 \quad 4.24$$

$$P(\theta, q, E) = \frac{(C + \mu q)\theta + E}{1/\varepsilon_0\chi - \Omega\theta^2} \quad 4.25$$

gdzie

$$q = \frac{2\pi}{p} = \frac{1}{K_3}(\Lambda + \mu\frac{P}{\theta} + d\theta^2) \quad 4.26$$

Dopasowanie danych eksperymentalnych  $P(\theta, q, E)$  do równania 4.25 pozwala na wyznaczenie wartości  $C$ ,  $\Omega$ , oraz  $\mu$ .

Całkowita wartość polaryzacji spontanicznej w przypadku małych kątów  $\theta \ll 1$ , jest proporcjonalna do kąta pochylenia  $\theta$ . W przypadku, gdy kąt  $\theta$  przyjmuje większe wartości, w rozwinięciu energii swobodnej konieczne staje się uwzględnienie członów wyższego rzędu. Takie podejście pozwala wyjaśnić przypadek, w którym zależność polaryzacji spontanicznej od kąta pochylenia w przejściu  $\text{SmA}^* - \text{SmC}^*$  odbiega od liniowej zależności zakładanej w modelu Landau'a.

Poprzez minimalizację gęstości energii swobodnej (równanie 4.22) tym razem względem kąta pochylenia  $\theta$  można znaleźć wartości opisujące  $\theta(T, E)$ .

$$\alpha(T - T_c)\theta + b\theta^3 + c\theta^5 - \frac{(C\theta + E)(C/\varepsilon_0\chi + \Omega\theta E)}{(1/\varepsilon_0\chi + \Omega\theta^2)^2} = 0 \quad 4.27$$

W celu ułatwienia obliczeń analizowano problem, biorąc pod uwagę zależność  $T(\theta, E)$ :

$$T(\theta, E) = T_c - (b\theta^2 + c\theta^4 - CP/\theta - \Omega P^2) / \alpha$$

$$T_c = T_c^* - (\varepsilon_0\chi C^2 - \varepsilon_0^2\chi^2\Omega E^2) / \alpha \quad 4.28$$

Wartości  $C$  i  $\Omega$  zostały otrzymane z dopasowania danych eksperymentalnych równaniem 4.25. Następnie wyznaczono wartość  $\chi$ , co pozwoliło uzyskać pozostałe współczynniki rozwinięcia Landaua  $\alpha$ ,  $b$ , i  $c$  oraz temperaturę przejścia  $T_c$  przez dopasowania równania 4.28 do danych eksperymentalnych  $T(\theta, E)$ . Wszystkie współczynniki Landaua wyznaczone po zastosowaniu opisanej powyżej procedury zostały zamieszczone w tabeli 4.8

Taki opis pozwala na precyzyjną analizę zachowania układu w przejściu pomiędzy fazą  $\text{SmA}^*$  a fazą  $\text{SmC}^*$ .

#### 4.3.7 Polaryzacja spontaniczna jako efekt dwuosowości molekuł

Wzrost wartości polaryzacji spontanicznej  $P$  w zakresie, w którym kąt pochylenia  $\theta$  przyjmuje stałe wartości, może być wyjaśniony przez wprowadzenie zależności polaryzacji spontanicznej od dwuosowego parametru porządku  $D$ . Dla dwuosowych molekuł znajdujących się w dwuosowej fazie  $\text{SmC}^*$  w kolejnych płaszczyznach smektycznych, krótkie osie molekuł mogą być uporządkowane wzdłuż składowej prostopadłej albo składowej równoległej w stosunku do płaszczyzny pochylenia molekuł. Oznacza to, że dla ferroelektrycznej fazy  $\text{SmC}^*$  orientacja krótkich osi molekuł jest źródłem dwóch różnych typów uporządkowania. Kiedy założy się przypadek, w którym krótkie osie molekuł  $l$  porządkują się równoległe do momentu dipolowego  $\mu_{\perp}$ , to polaryzacja spontaniczna może być wyrażona w funkcji średniej wartości z  $\langle l \rangle$ . Wówczas  $P = \rho \mu_{\perp} \langle l \rangle$ , gdzie  $\rho$  jest liczbą molekuł na jednostkę objętości, a  $\langle l \rangle$  to rzut krótkiej osi na płaszczyznę smektyczną. Innymi słowy polaryzacja spontaniczna zostaje wyrażona w funkcji polarnego uporządkowania krótkich osi molekuł. W niechiralnej fazie  $\text{SmC}$  istnieje również niepolarny parametr uporządkowania krótkich osi molekuł. W ogólnym przypadku parametr dwuosowości można wyrazić w postaci:

$$D_{\alpha\beta} = \langle (a_{\alpha}a_{\beta} - c_{\alpha}c_{\beta}) \rangle = C(n_{\alpha}n_{\beta} - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}) + D(w_{\alpha}w_{\beta} - m_{\alpha}m_{\beta}) \quad 4.29$$

gdzie wektory jednostkowe  $\mathbf{a}$  oraz  $\mathbf{c}$  ( $\mathbf{a} \cdot \mathbf{c} = 0$ ) określają kierunek krótkich osi molekuł, a wektor jednostkowy  $\mathbf{w}$  biegnie wzdłuż osi  $C_2$ , o kierunku wyznaczonym wektorem  $\mathbf{w}$ . Wersor  $\mathbf{m}$  jest prostopadły zarówno do  $\mathbf{w}$  jak i do  $\mathbf{n}$ .  $D$  jest wielkością skalarną dwuosowego parametru porządku oraz  $C$  jest parametrem określającym stopień uporządkowania krótkich osi molekuł wzdłuż direktora. Minimalizacja energii swobodnej względem  $P$  i  $D$ , rozszerzonej o wyrazy wyższego rzędu dla przypadku większych wartości kąta pochylenia  $\theta$ , prowadzi do równania:

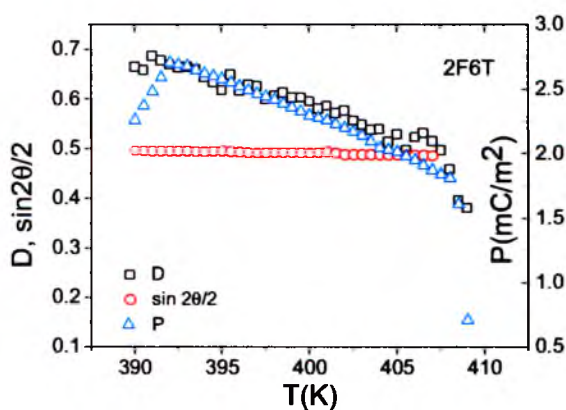
$$P_s = \frac{1}{2} \sin(2\theta) \chi_{\perp} \frac{\mu_p + \mu_{lp} \sin(2\theta)/2 + \kappa D}{1 - \chi_{\perp} \sigma D} \quad 4.30$$

oraz

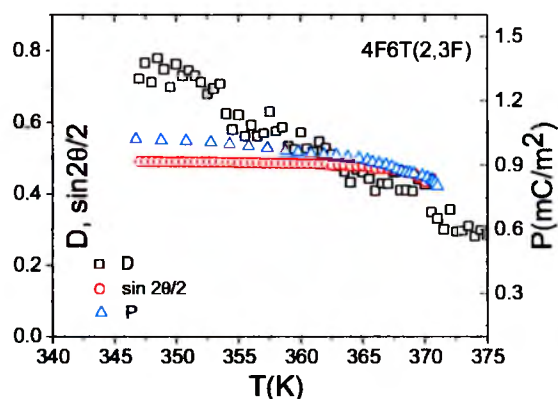
$$D = \frac{1}{A(T - T_b^*)} (G \sin(2\theta) + \kappa \sin(2\theta) P_s + \sigma P_s^2) \quad 4.31$$

gdzie współczynniki  $\mu_p$ ,  $\kappa$  oraz  $\mu_{lp}$  są determinowane skrętnością próbki (przyjmują relatywnie małe wartości w porównaniu ze współczynnikami Landau'a w równaniu energii swobodnej). Współczynniki  $G$  i  $\sigma$  reprezentują związek między dwuosiowym parametrem porządku  $D$  a kątem pochylenia molekuł  $\theta$  oraz między dwuosiowym parametrem porządku  $D$  a spontaniczną polaryzacją  $P$ . Parametr  $T_b^*$  jest tak zwaną wirtualną temperaturą przejścia do dwuosiowej fazy SmA. W równaniu 4.31 ostatnie dwa wyrazy w nawiasie, zawierające współczynniki  $\kappa$  i  $\sigma$  znikają w niechiralnej fazie SmC i zaniedbuje się je w pierwszym przybliżeniu. Na rysunku 4.32 pokazano dwa odmienne zachowania spontanicznej polaryzacji dla dwóch różnych związków (2F6T i 4F6T(2,3F)). Na rysunku 4.32a, w obszarze, w którym kąt pochylenia molekuł prawie nie zależy od temperatury, spontaniczna polaryzacja wzrasta liniowo wraz z malejącą temperaturą. Taki przebieg spontanicznej polaryzacji wynika ze znacznej roli dwuosiowego parametru porządku (równanie 4.30), który w tym obszarze również rośnie. Zatem dla związku 2F6T polaryzacja spontaniczna jest wynikiem nie tylko polarnego uporządkowania, ale i dwuosiowego niepolarnego uporządkowania krótkich osi molekuł. Na rysunku 4.32b, dla związku 4F6T(2,3F), widoczna jest natomiast dominująca zależność spontanicznej polaryzacji od kąta pochylenia molekuł.

a)



b)



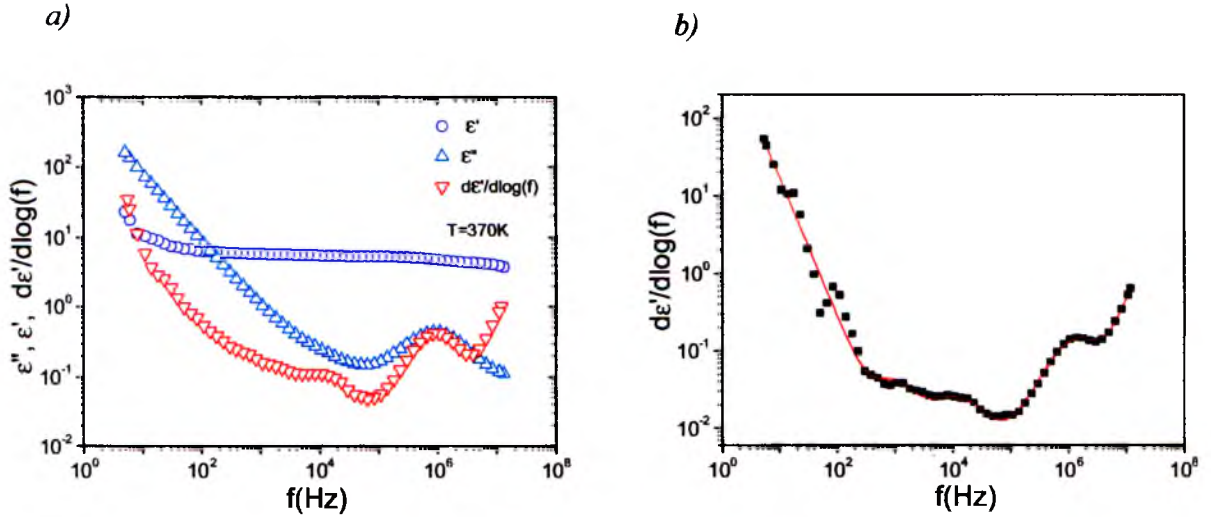
Rysunek 4.32 Zestawienie temperaturowego przebiegu parametru porządku  $D$ , spontanicznej polaryzacji  $P$  i kąta pochylenia molekuł  $\theta$  dla związków 2F6T, 4F6T(2,3F)

#### 4.4 Wyniki pomiarów relaksacji dielektrycznej

W niniejszym rozdziale prezentowane są wyniki badań zjawisk relaksacji metodą spektroskopii dielektrycznej. Pomiary zespolonej przenikalności dielektrycznej  $\epsilon^*(\omega T)$  jako funkcji częstotliwości i temperatury przeprowadzone zostały dla wszystkich badanych w pracy związków ciekłokrystalicznych. Pomiary wykonano dla próbek o uporządkowaniu planarnym w całym zakresie temperaturowym, zwracając szczególną uwagę za zachowanie w pobliżu przejścia  $SmA^* - SmC^*$  i  $SmA^* - SmC^*_A$ . Mierzac spektrum dielektryczne, przykładano sinusoidalnie zmienne napięcie mierzące o amplitudzie od 0.5V do 12V w przedziale częstotliwości 0.1Hz - 10MHz. Napięcie musi mieć na tyle niską wartość, aby nie spowodować zmiany uporządkowania, ale jednocześnie pozwoliło obserwować mod miękki.

Pomiary relaksacji dielektrycznej dostarczają istotnych informacji na temat dynamicznego zachowania dipolowych molekuł w układzie, ukazując dynamikę procesów kolektywnych i molekularnych. W badaniach tych obserwowano również przejścia fazowe zachodzące w ciekłych kryształach. Rysunek 4.33a przedstawia przykładowe spektra części urojonej i rzeczywistej składowej przenikalności elektrycznej oraz jej pochodnej w temperaturze tuż przed przejściem do fazy  $SmA^*$  dla próbki 5F6T(2F). Przykładowe widmo dielektryczne (dyspersja i absorpcja) zostało porównane z pochodną rzeczywistej części przenikalności elektrycznej w celu uwidocznienia różnic. Wykres pokazuje również złożoność obserwowanych widm dielektrycznych w obszarze mierzonych częstości. Na rysunku tym widoczna jest wyraźna jakościowa różnica pomiędzy współczynnikiem absorpcji i pochodną  $\epsilon'$ . Pik przy wyższej częstości ( $10^6$  Hz) widoczny jest zarówno w reprezentacji  $\epsilon''$  jak i  $d\epsilon'/d\log(f)$ . Druga reprezentacja ujawnia obecność drugiego pik przy częstości  $10^4$  Hz. Ten sam pik najprawdopodobniej występował w  $\epsilon''$  ale jest słabo widoczny ze względu na straty jonowe i większą szerokość pik w reprezentacji  $\epsilon''$ . Z tego powodu w niniejszej pracy analizowane były pochodne dyspersji dielektrycznej. Przebieg krzywej relaksacyjnej przedstawionej na rysunku 4.33b wraz z jej dopasowaniem pokazuje różnice w możliwościach interpretacji przebiegu punktów pomiarowych i ich pochodnych. Na rysunku tym może występować do czterech procesów relaksacyjnych, ale jednoznaczne przypisanie procesów reorientacji molekularnej obserwowanym pikom na widmie dielektrycznym nie jest łatwe. Większość publikowanych wyników dla związków ciekłokrystalicznych przedstawia mniej procesów [108,109]. W badaniach dielektrycznych,

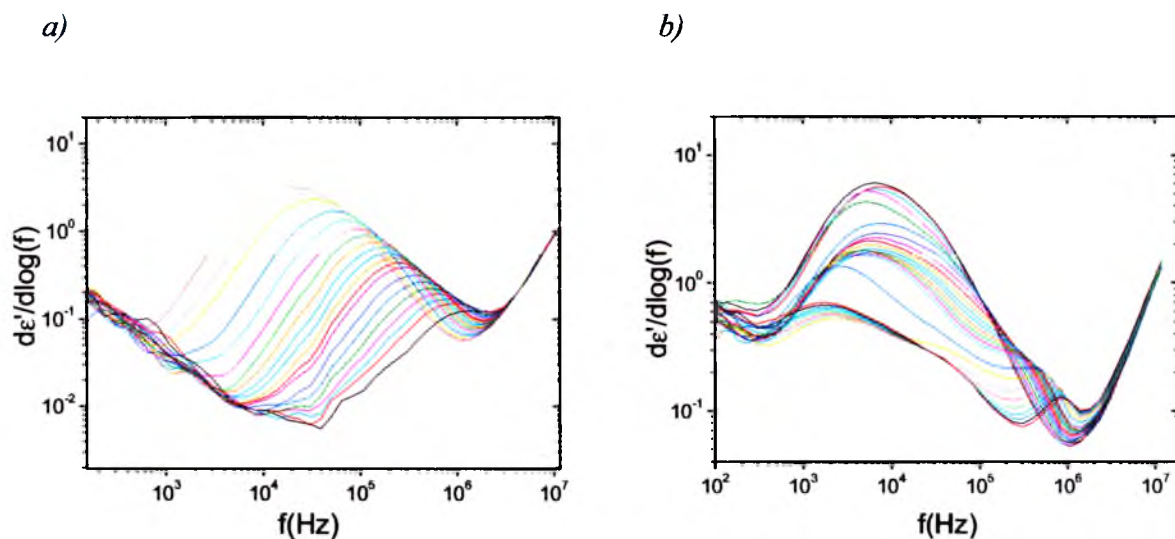
analizowanych materiałów, na krzywych relaksacyjnych zaobserwowano jednocześnie do czterech procesów relaksacyjnych (w fazie  $SmC^*$ ). Przedstawia to rysunek 4.34b, prezentuje to również rysunek 4.33b pokazujący wynik dopasowania funkcji (2.7) do danych eksperymentalnych.



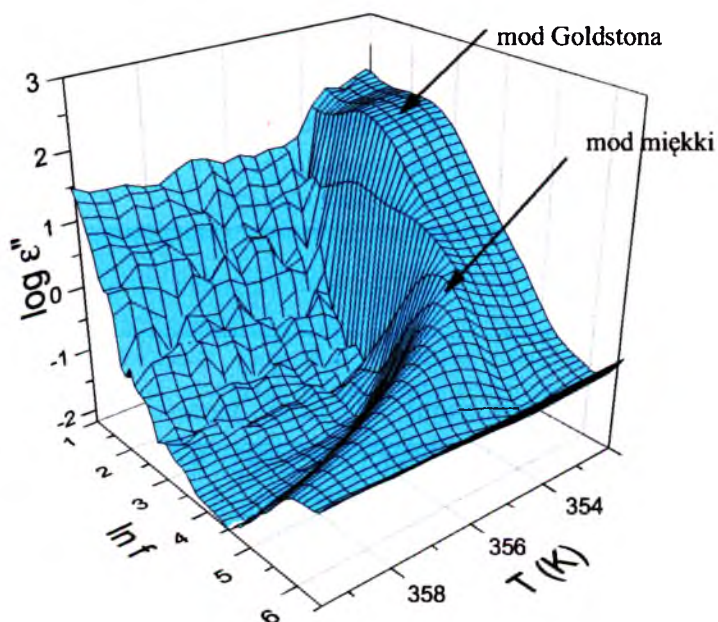
Rysunek 4.33 a) Wyniki pomiarów dielektrycznych przedstawiane w postaci zależności dyspersji i absorpcji dielektrycznej od częstotliwości pola mierzącego oraz pochodna części rzeczywistej. b) Przykładowa krzywa relaksacyjna dla temperatury 370K w przejściu z fazy  $SmA^*$  do  $SmC^*$  wraz z odpowiednim dopasowaniem

Rysunek 4.34 przedstawia widma pochodnej rzeczywistej części przenikalności dielektrycznej dla różnych temperatur w fazie paraelektrycznej  $SmA^*$  i w fazie ferroelektrycznej  $SmC^*$  dla związku 7F6T (2',3'F). Rysunek 4.35 to trójwymiarowy wykres  $\epsilon''$  dla tej samej substancji. Trójwymiarowe wykresy przedstawiają zmiany charakteru odpowiedzi dielektrycznej, świadczące o przejściach fazowych oraz dobrze prezentują dynamikę obserwowanych procesów relaksacyjnych. Pokazują one dyspersję i absorpcję dielektryczną w funkcji częstotliwości i temperatury. Przedstawiony, przykładowy trójwymiarowy wykres pokazuje również złożoność obserwowanych widm dielektrycznych w obszarze mierzonych częstotliwości.





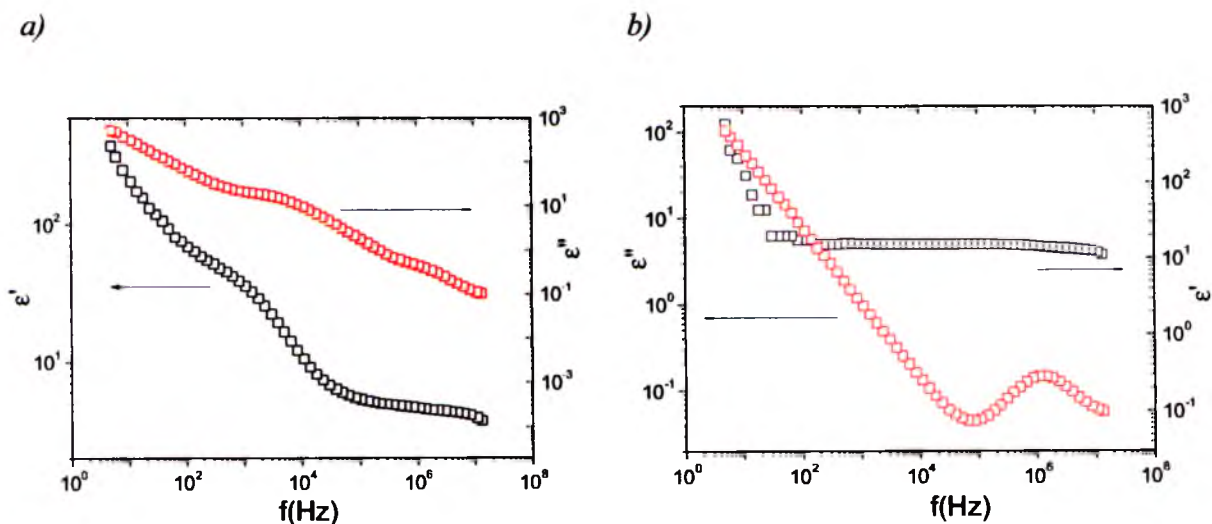
Rysunek 4.34 Widma pochodnej rzeczywistej części przenikalności elektrycznej dla różnych temperatur (a) w fazie paraelektrycznej  $SmA^*$  i (b) w fazie ferroelektrycznej  $SmC^*$  dla związku  $7F6T(2',3'F)$ . Napięcie mierzące  $0.5V$ , napięcie pola podkładu  $6V$



Rysunek 4.35 Trójwymiarowy wykres  $\epsilon''$  dla substancji  $7F6T(2',3'F)$

#### 4.4.1 Interpretacja procesów dynamicznych

Wyniki pomiarów dielektrycznych pokazują istnienie dwóch azymutalnych modów kolektywnych w fazach antyferro-, ferri- i ferroelektrycznej (P1 i P2), procesu molekularnego S oraz kolektywnego modu miękkiego w okolicy przejścia  $\text{SmA}^* - \text{SmC}^*$ . W mierzonym zakresie częstości wkład do widma relaksacyjnego wnosili dwa kolektywne mody direktora. Obserwowano mod związany z azymutalną fluktuacją direktora oraz w zakresie temperatur zbliżonych do temperatury przejścia  $\text{SmA}^* - \text{SmC}^*$ , mod relaksacyjny związany z amplitudową fluktuacją kierunku direktora. Pierwszy z obserwowanych modów, zwany modem Goldstone, występował w zakresie niższych częstości,  $10^2 - 10^3$  Hz, natomiast drugi - mod miękki występował w wyższych częstościach,  $10^5 - 10^6$  Hz. Wymienione mody pojawiły się w fazie  $\text{SmC}^*$ , a zatem obydwa kolektywne mody dają wkład do widma relaksacyjnego, natomiast w fazie  $\text{SmA}^*$  występuje tylko mod miękki.



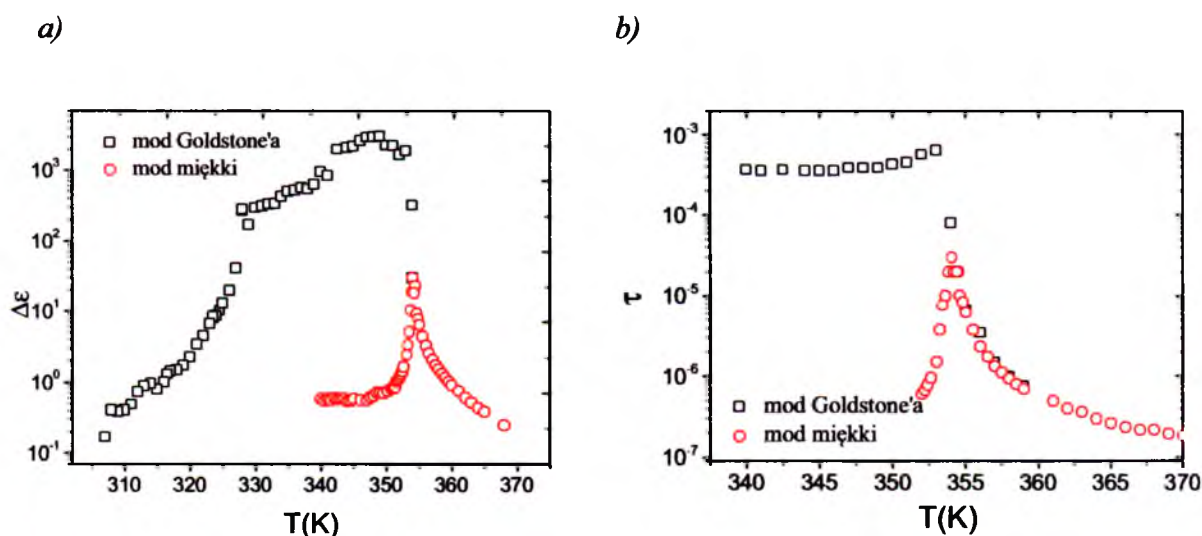
Rysunek 4.36 Widmo dielektryczne związku 5F6T(2F) z widocznym, charakterystycznym w fazie  $\text{SmC}^*$  modem Goldstone (a) i modem miękkim w fazie  $\text{SmA}^*$  (b)

Na krzywych relaksacyjnych, odpowiadających poszczególnym fazom związku, w całym zakresie temperatur obserwowano cztery procesy relaksacyjne. W zakresie niskich częstości (poniżej 20 Hz), w całym zakresie temperaturowym, widoczny jest słabo zależny od temperatury proces jonowy – zwany procesem Maxwella-Wagnera (MW) [110].

Proces z najkrótszym czasem relaksacji (rzędu  $10^{-7}$  s), czyli charakterystyczny dla wysokich częstości to mod molekularny związany z ruchem rotacyjnym molekuł wokół

krótkiej osi (proces S). Orientacja planarna pozwala obserwować proces S tylko w fazach pochylonych [111,112]. Dodatkowo można stwierdzić, że anizotropia dielektryczna tego procesu była zależna od kąta pochylenia molekuł w warstwie smektycznej. Czas relaksacji tego procesu wzrastał ze spadkiem temperatury. Typowe zachowanie dla tego procesu wynika ze wzrostu wartości współczynnika lepkości. Proces S widoczny w fazie antyferroelektrycznej, w pobliżu temperatury przejścia fazowego  $SmA^* - SmC^*$ , zamienia charakter, przechodząc w ruch związany ze zmianą kąta pochylenia molekuł, przekształca się w mod miękki (SM). Zatem dla częstotliwości rzędu  $10^6$  Hz widoczny jest kolektywny mod miękki (kolektywna fluktuacja pochylenia direktora) z typową temperaturową zależnością czasu relaksacji i amplitudy. W przypadku większości związków proces SM był dobrze odseparowany od pozostałych obserwowanych modów. Pomiary dielektryczne wykazały, że mod miękki występuje we wszystkich badanych substancjach. Charakterystyczne, krytyczne zachowanie modu miękkiego w pobliżu temperatury przejścia  $T_C$  ilustrowane jest temperaturową zależnością odwrotności amplitudy i czasu relaksacji na rysunku 4.39.

Rysunek 4.37 przedstawia zachowanie  $\Delta\epsilon_i$  i  $\tau_i$  dwóch modów (modu miękkiego i modu Goldstone'a) widocznych w fazach pochylonych, w obserwowanym przedziale temperatur.



Rysunek 4.37 Wykresy inkrementów dielektrycznych i czasów relaksacji dla próbek 7F6T(2',3'F)

Zanikająca amplituda fluktuacji modu miękkiego przy obniżaniu temperatury pozwala obserwować proces kolektywny P1 związany z fluktuacją kąta azymutalnego

(bliskozasięgową modulacją tego kąta w warstwie smektycznej). Widoczny jest również proces P2, którego zmiany charakteru zachowania, zarówno inkrementu jak i czasu relaksacji, są typowe dla fluktuacji kąta azymutalnego związanej z deformacją struktury helikoidalnej (mod Goldstone'a). Zmiany amplitud i czasów relaksacji modów Goldstone'a ujawniają istnienie faz ferro- i antyferroelektrycznych w badanych związkach. Oba procesy mają związek z azymutalną fluktuacją wektora polaryzacji i w fazie antyferroelektrycznej mody te widziane są jako jeden proces [111, 112].

Opisywane procesy, widoczne były we wszystkich fazach pochyłonych. W fazie  $\text{SmA}^*$ , w obszarze przejścia do fazy ferroelektrycznej, obserwowano pik relaksacyjny, którego inkrement wskazywał silną zależność temperaturową charakterystyczną dla modu miękkiego. W fazie paraelektrycznej  $\text{SmA}^*$ , poza modem związanym z kolektywną fluktuacją pochylenia direktora (proces SM) przechodzącą w mod molekularny, obserwowano jedynie zanikający proces P2.

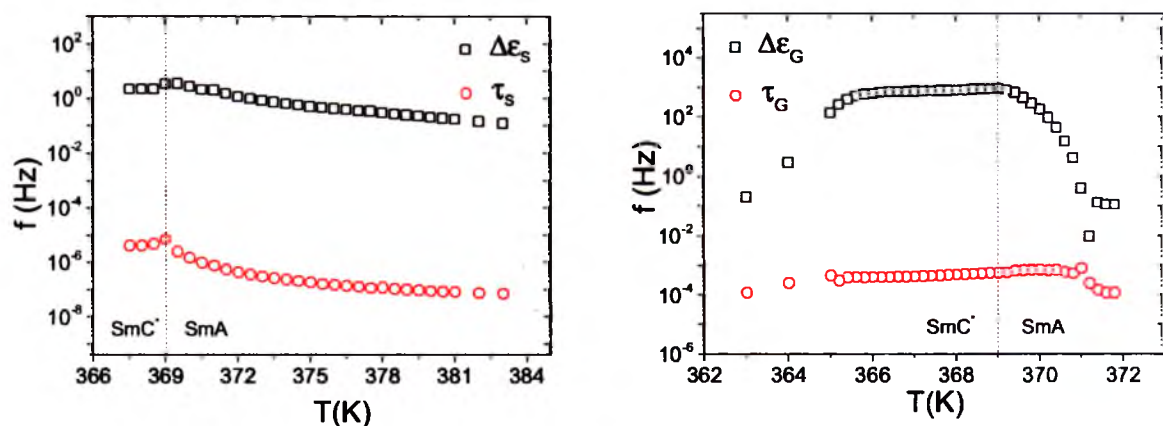
Poza widocznym w pobliżu przejścia i sięgającym w głąb fazy  $\text{SmA}^*$ , opisanym powyżej modem miękkim i procesem jonowym nie obserwowano innych modów.

#### 4.4.2 Relaksacja dielektryczna próbek badanego szeregu

Rysunek 4.38 przedstawia eksperymentalne temperaturowe zależności inkrementów przenikalności elektrycznych  $\Delta\epsilon_G$  i  $\Delta\epsilon_S$  oraz czasów korelacji  $\tau_G$  i  $\tau_S$  uzyskane dla modu miękkiego (rysunek 4.38a) i modu Goldstone'a (rysunek 4.38b) dla próbki 4F6T(2,3F).

W pobliżu temperatury przejścia do fazy paraelektrycznej  $\text{SmA}^*$  zaobserwowano spadki wartości inkrementu  $\Delta\epsilon_G$  i czasu relaksacji  $\tau_G$ , które mogą być w pełni odtworzone relacjami (1.17) i (1.18). Zupełnie inny charakter ma zależność modu miękkiego. Zarówno amplituda  $\Delta\epsilon_S$  jak i czas relaksacji  $\tau_S$  mają ostre maksima w temperaturze przejścia fazowego  $\text{SmC}^* - \text{SmA}^*$  i silnie maleją powyżej i poniżej przejścia. Zachowanie takie jest widoczne na rysunku 4.38a i 4.39.

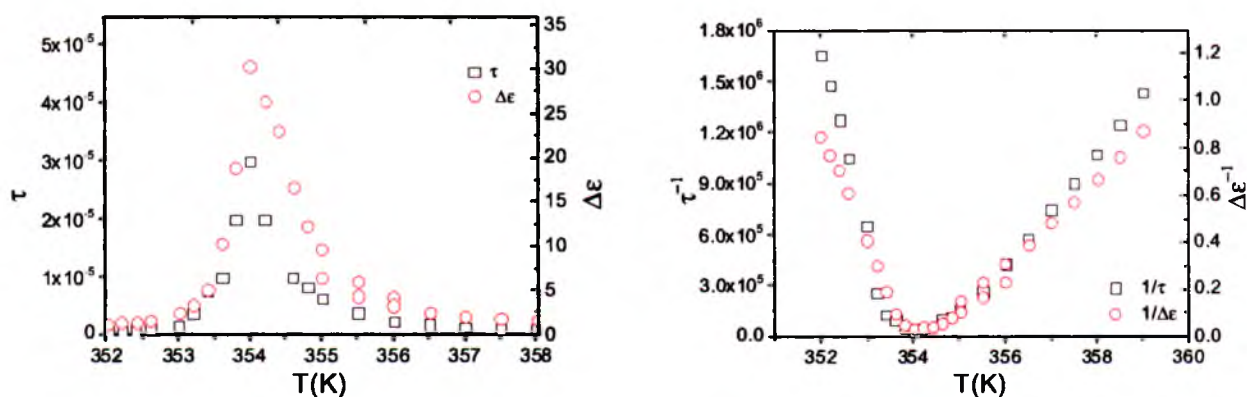
b)



Rysunek 4.38 Temperaturowe zależności inkrementów przenikalności elektrycznych  $\Delta\epsilon_G$  i  $\Delta\epsilon_S$  oraz czasów korelacji obydwu modów  $\tau_G$  i  $\tau_S$ , uzyskane dla próbki 4F6T(2,3F)

a)

b)



Rysunek 4.39 Temperaturowa zależności inkrementu przenikalności elektrycznej  $\Delta\epsilon$  i czasu relaksacji  $\tau$  (a) oraz odwrotności tych wielkości (b) dla modu miękkiego w pobliżu przejścia fazowego  $SmC^*-SmA^*$  dla związku 7F6T(2',3'F).

Krytyczne zachowanie się modu miękkiego w przejściu z fazy  $SmA^*$  do fazy  $SmC^*$  (w temperaturze  $T_C$ ), widoczne jest lepiej po wykreśleniu odwrotności  $\Delta\epsilon_S$  i  $\tau$  w funkcji temperatury (rysunek 4.39b). Odwrotności  $\Delta\epsilon_S$  w funkcji temperatury zostały dopasowane



funkcją: 
$$\epsilon_0 \Delta \epsilon_s = \frac{C'}{(T - T_c)^\gamma + B} \quad 4.32$$

Dopasowanie to do danych pomiarowych badanych związków daje w większości przypadków wykładnik bliski  $\gamma=1.3$ . Otrzymana wartość wykładnika krytycznego  $\gamma$  jest zbliżona do wartości modelu X-Y [113] (dla którego  $\gamma=1.30$ ), natomiast znacznie różni się od przewidywanego przez model Landau'a wykładnika równego 1. Podobnie, jak dla odwrotności  $\Delta \epsilon_s$ , również temperaturowy przebieg zależności odwrotności  $\tau_s$  dopasowano krzywą  $1/\tau_s = a(T - T_c)^\gamma$ , uzyskując wykładniki krytyczne umieszczone w tabeli 4.9.

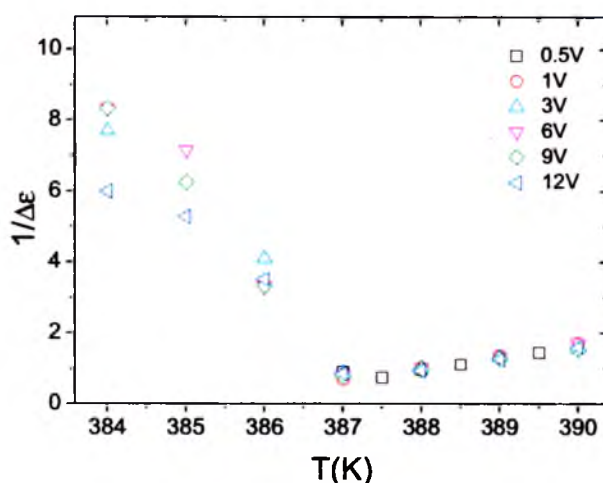
Tabela 4.9 Wartości wykładników krytycznych  $\gamma$  otrzymane po dopasowaniu funkcją

Wykładnik	2F6T	3F6T (2,3F)	4F6T (2,3F)	5F6T (2F)	7F6T(2',3'F)
$\gamma_\tau$	1.18	1.08	1.34	1.35	1.21
$\gamma_{\Delta \epsilon}$	1.18	1.31	1.34	1.28	1.33

Występujące rozbieżności w wartościach wykładników dla przenikalności i czasów relaksacji w przypadku niektórych związków wyjaśnia temperowa zależność współczynnika lepkości modu miękkiego. Według teorii Landau'a, szczególne zachowanie się pewnych wielkości, np. inkrementu przenikalności elektrycznej w pobliżu temperatury przejścia fazowego nie zależy od charakteru oddziaływań międzymolekularnych. Obserwowane wielkości w okolicy temperatury krytycznej wskazywałyby więc na istotną rolę fluktuacji w badanych związkach ciekłokrystalicznych. Dopasowując funkcją temperaturowy przebieg zależności odwrotności  $\Delta \epsilon_s$  i  $\tau_s$ , otrzymano wartości wykładników krytycznych, współczynniki rozwinięcia gęstości energii swobodnej oraz dokładne temperatury przejścia fazowego  $SmA^* - SmC^*$ . Temperatura krytyczna  $T_c$  wyznaczona z analizy modu miękkiego jest w dobrej zgodności z temperaturami otrzymanymi w pomiarach innymi metodami.

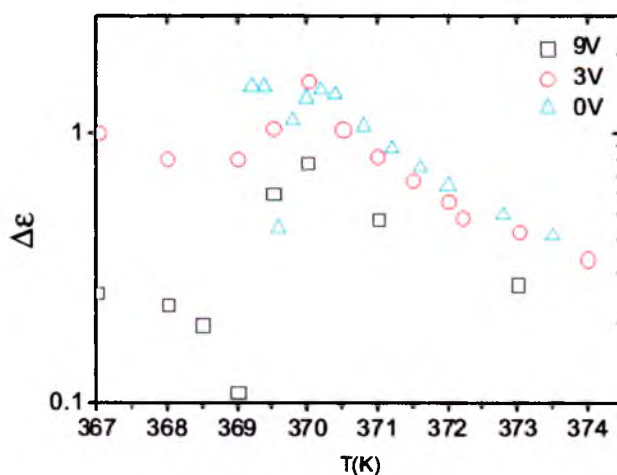
Na rysunku 4.40 przedstawiono temperaturową zależność odwrotności inkrementów dielektrycznych dla różnych napięć polaryzujących przykładanych do próbki 5F6T(2F).





Rysunek 4.40 Temperaturowa zależność odwrotności inkrementów dielektrycznych dla różnych napięć przykładanych do próbki 5F6T(2F)

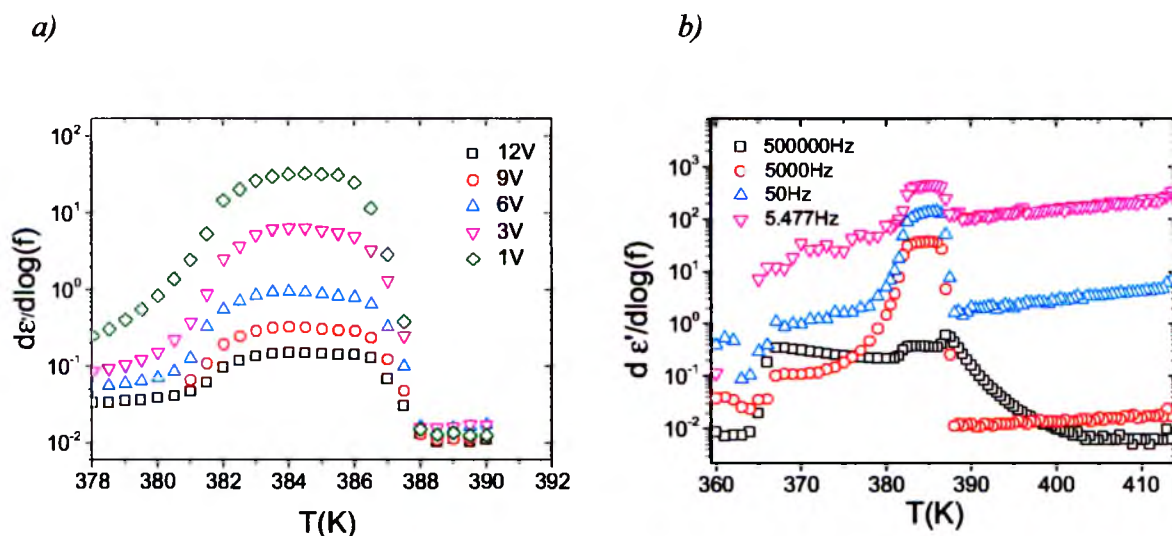
Na rysunku 4.40 zauważyć można, że przykładane napięcie nie wpływa na przesunięcie temperatury przejścia. Wpływa natomiast na nachylenie w temperaturach poniżej przejścia  $T_C$ . Wzrost napięcia przykładanego do próbki może powodować niewielkie przesunięcie temperatury krytycznej  $T_C$ , ze względu na wzrost kąta pochylenia molekuł w fazie ferroelektrycznej, indukowanego głównie polem podkładu.



Rysunek 4.41 Temperaturowa zależność inkrementów dielektrycznych dla różnych napięć przykładanych do próbki 3F6T(2,3F)

Reasumując, pomiary dielektryczne pozwalają także obserwować przejścia fazowe zachodzące w ciekłych kryształach i dokładnie wyznaczyć temperaturę przejść fazowych.

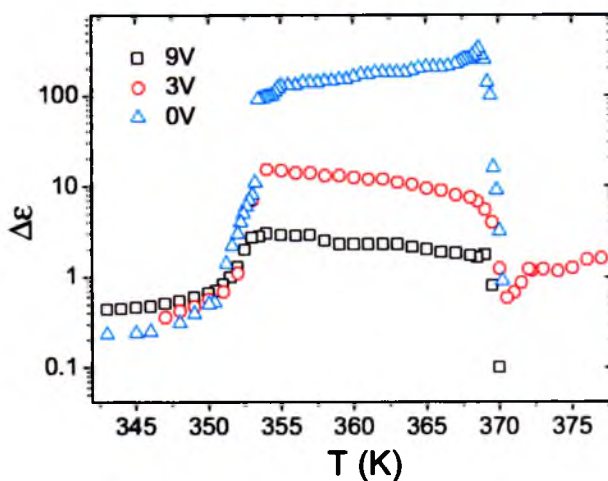
Przejścia te, są dobrze widoczne na wykresach temperaturowej zależności rzeczywistej i urojonej składowej zespolonej przenikalności elektrycznej bądź też pochodnej części rzeczywistej dla ustalonych częstotliwości. Na rysunku 4.42 przedstawiono przykładowe schem *a)* przejść fazowych badanej substancji ciekłokrystalicznej 5F6T(2F) w procesie chłodzenia przy częstotliwościach 5kHz, przy zmiennym napięciu pola podkładu (rysunek 4.42a) oraz przy zmiennych częstotliwościach (rysunek 4.42b).



Rysunek 4.42 Temperaturowe zależności pochodnej rzeczywistej składowej przenikalności elektrycznej dla 5F6T(2F) w procesie chłodzenia

Analogiczne przebiegi dla różnych częstotliwości, zarówno w procesie grzania jak i chłodzenia, były analizowane dla wszystkich badanych substancji. Analiza ta pozwoliła na potwierdzenie zgodności temperatur przejść fazowych obserwowanych w spektroskopii dielektrycznej i temperatur uzyskanych w pomiarach pozostałymi metodami, opisywanymi w rozdziałach 4.1 - 4.3.

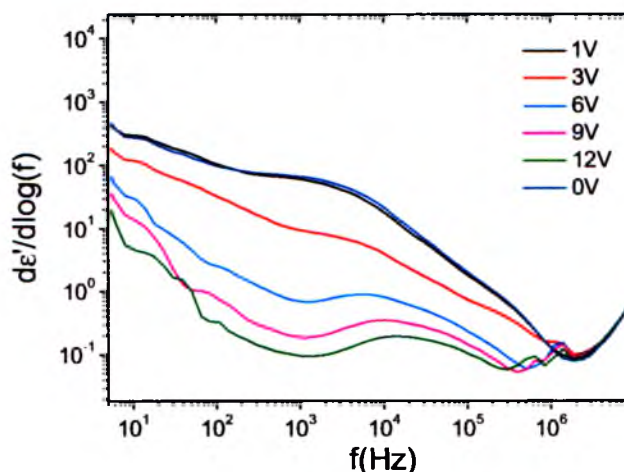
Wartości inkrementów dielektrycznych otrzymanych przy napięciu mierzącym 0.5V i zmiennym napięciu pola podkładu dla próbki 3F6T(2,3F) zostały przedstawione na rysunku 4.43.



Rysunek 4.43 Temperaturowe zależności inkrementów dielektrycznych uzyskanych dla napięć 9V, 3V i 0V dla związku 3F6T(2,3F)

Widoczny jest na nim wyraźny wpływ pola podkładu na wartości amplitud obserwowanych procesów relaksacyjnych. Możemy zaobserwować, że przyłożone dodatkowo pole powoduje obniżenie wartości inkrementów uzyskanych dla związku 3F6T(2,3F).

Obserwując spektra urojonej części przenikalności elektrycznej  $\epsilon''$  dla wybranych temperatur po przyłożeniu stałego pola elektrycznego, stwierdzono mocną zależność wielkości amplitudy modu Goldstone'a od wartości przyłożonego do próbki napięcia. Przyłożone pole powodowało deformację helikoidalnej struktury lub całkowicie ją znosiło (wygaszało mod Goldstone'a), umożliwiając tym samym bezpośrednią obserwację modu miękkiego. Rysunek 4.44 przedstawia widma pochodnej rzeczywistej części przenikalności elektrycznej w fazie ferroelektrycznej  $\text{SmC}^*$  ( $T=385\text{K}$ ) dla związku 5F6T(2F) uzyskane przy różnych polach podkładu.



Rysunek 4.44 Spektrum dielektryczne uzyskane przy różnych polach podkładu w temperaturze 385K dla związku 5F6T(2F)

#### 4.5 Wyniki pomiarów skoku helisy w fazach ferroelektrycznych

Badane substancje ciekłokrystaliczne są chiralne, w wyniku oddziaływań chiralnych przy przejściu od warstwy do warstwy zmienia się kierunek direktora i w efekcie powstaje spirala smektyczna - helisa. Skok helisy zależy m.in. od temperatury i dla badanych materiałów wynosi od 450nm do około 2100nm. Jest on istotnym parametrem dla antyferroelektrycznych materiałów. Materiały posiadające fazę  $\text{SmC}^*$  mają zazwyczaj krótki skok, a ważnym aspektem jest znalezienie materiałów o długim skoku.

Pomiaru skoku helisy dokonano lokalnie, metodą spektrofotometryczną, wykorzystując zjawisko selektywnego odbicia światła na warstwie ciekłokrystalicznej. Pomiary zostały wykonane w planarnej orientacji próbki dla związków zawierających w łańcuchu terminalnym od 3 do 7 atomów fluoru.

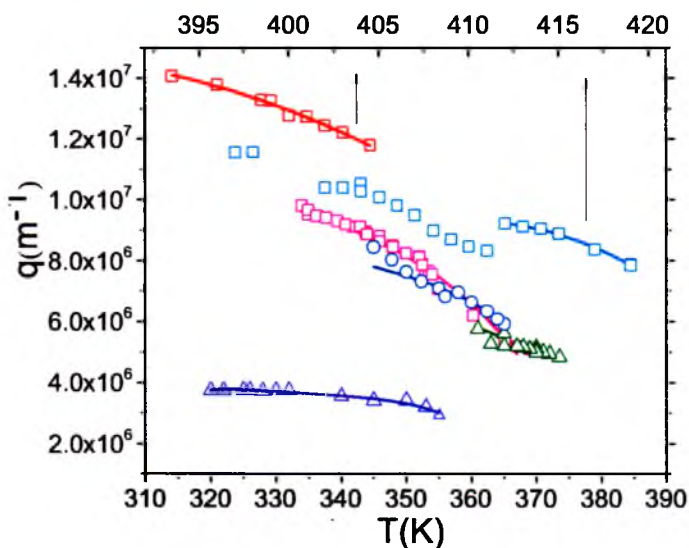
W miarę wzrostu temperatury skok helisy rośnie dla każdego z badanych materiałów. Skok helisy rośnie również ze wzrostem długości łańcuchów alkilowych. Nieznacznie różni się dla związków posiadających od 3 do 5 atomów fluoru w łańcuchu terminalnym, ale znacznie wzrasta dla związku 7F6T(2',3'F).

Pomiary selektywnego odbicia dla trzech materiałów o krótszym łańcuchu (1F6T, 1F6T(2F) i 1F6T(2, 3F)) zostały zaprezentowane w pracy [76]. Zespół P. Kula, R. Dąbrowski i M. Tykarska pokazał, iż wartość długości helisy rośnie również ze wzrostem liczby atomów fluoru w sztywnym rdzeniu.

Długość skoku helisy  $p$  pozwoliła na wyznaczenie wektora falowego  $q$

$$q = 2\pi / p \quad 4.33$$

Na rysunku 4.45 przedstawiono temperaturową zależność wektora falowego dla badanych związków.



Rysunek 4.45 Temperaturowa zależność wektora falowego helisy dla badanych substancji ( $\square$ ) 2F6T, ( $\square$ ) 4F6T, ( $\square$ ) 3F6T(2,3F), ( $\circ$ ) 4F6T(2,3F), ( $\Delta$ ) 7F6T(2',3'F), ( $\Delta$ ) 5F6T(2F)

## 4.6 Parametry rozwinięcia gęstości energii swobodnej

Dokonano pomiarów optycznych i elektrooptycznych, otrzymując m.in. temperaturowe zależności polaryzacji spontanicznej i kąta pochylenia molekuł względem normalnej do warstw smektycznych oraz wyznaczono długość skoku struktury śrubowej. Korzystając z tych wyników oraz wyników pomiarów relaksacji dielektrycznej, wyznaczono szereg parametrów rozwinięcia gęstości energii swobodnej. Analizę tę przeprowadzono w oparciu o formalizm modelu Landau'a przedstawiony w pracy [114]. Relacje przewidziane dla tego modelu opisane zostały w rozdziale 1.4.1 i 4.3.6.

Analizując sprzężenie między kątem pochylenia i polaryzacją, wyznaczono wielkości stałych: współczynnika piezoelektrycznego  $C$  oraz sprzężenia kwadrupolowego  $\Omega$ . Temperaturowa zależność odwrotności inkrementu elektrycznego modu miękkiego została dopasowana równaniem 1.6 w celu wyznaczenia współczynnika  $\alpha$  oraz członu  $Kq^2$  będącego iloczynem modułu sprężystości i kwadratu wartości wektora falowego w temperaturze  $T_C$ . Dopasowanie to stosowano dla inkrementu elektrycznego, ponieważ wielkość ta

w przeciwieństwie do czasu relaksacji nie zawiera współczynnika lepkości, którego wartość zależy od temperatury.

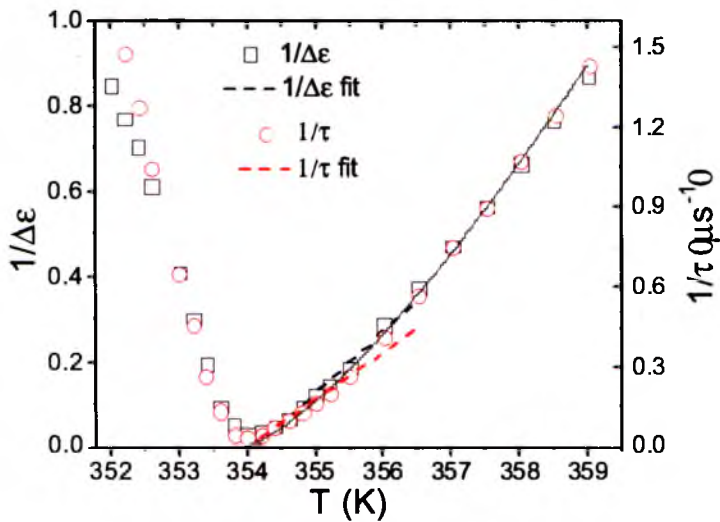
Pomiary dielektryczne wykazały, że we wszystkich badanych substancjach w fazie  $\text{SmA}^*$  występuje typowy mod miękki. Temperaturowa zależność częstotliwości relaksacji i wytrzymałości dielektrycznej dla modu miękkiego w przejściu  $\text{SmA}^* - \text{SmC}^*$  może być dopasowana równaniami 4.34 i 4.35:

$$\Delta\epsilon_s = \frac{\epsilon_0 \chi^2 C^2}{\alpha(T_c - T) + (K_3 - \chi \mu^2) q_0^2} \quad 4.34$$

$$f_s = \frac{1}{2\pi\gamma_s} (\alpha(T_c - T) + (K_3 - \chi \mu^2) q_0^2) \quad 4.35$$

gdzie  $f_s$  oznacza częstotliwości relaksacji a  $\Delta\epsilon_s$  to inkrement elektryczny modu miękkiego,  $\alpha$  jest współczynnikiem Landaua zależnym od temperatury,  $\gamma_s$  jest lepkością modu miękkiego,  $\epsilon_0$  to przenikalność dielektryczna próżni,  $\chi$  to podatność,  $C$  jest współczynnikiem piezoelektrycznym a  $T_c$  jest temperaturą przejścia  $\text{SmA}^* - \text{SmC}^*$ .

Z równania 4.34 wynika, że w fazie  $\text{SmA}^*$  odwrotność inkrementu elektrycznego  $1/\Delta\epsilon_s$  zmienia się liniowo wraz z temperaturą jedynie w temperaturach bliskich przejścia, co przypomina prawo Curie-Weissa dla magnetyków. (rysunek 4.50)



Rysunek 4.46 Zachowanie modu miękkiego w temperaturze przejścia dla 7F6T(2',3'F)



Teoria Landaua ma zastosowanie dla przejść fazowych  $SmA^*$  -  $SmC^*$  drugiego rodzaju. W rzeczywistości, zachowanie modu miękkiego może być dobrze opisane tym modelem tylko blisko przejścia  $SmA^*$  -  $SmC^*$ . Natomiast w szerszym zakresie temperatur faza  $SmA^*$  wykazuje zachowanie *cross-over*, między modelem Landaua i XY. Wykładnik krytyczny  $\gamma$  wyznaczony w ten sposób jest bliski wartości w modelu XY,  $\gamma = 1.31$  (tabela 4.9).

Porównując wyniki dla poszczególnych homologów, zauważyć można, że absorpcja modu miękkiego znacznie zwiększa się w miarę zmniejszania skurczu warstwy. W przypadku związku 7F6T(2',3'F) tendencja ta prowadzi do sytuacji, w której absorpcja dielektryczna modu miękkiego jest prawie na poziomie absorpcji dielektrycznej modu Goldstone'a (tabela 4.10). Przyczyną korelacji między amplitudą modu miękkiego i wartością skurczu warstwy jest fakt, że dla materiałów typu de Vries fluktuacje kąta pochylenia są niezależne od siebie w warstwie smektycznej [115]. Stąd niewielka zmiana grubości warstwy nie daje wkładu do energii elastycznej.

Dokładna analiza wyznaczonych parametrów została przeprowadzona dla wszystkich badanych związków ciekłokrystalicznych. Dzięki niej uzyskano parametry rozwinięcia gęstości energii swobodnej wymienione w tabeli 4.10.

Model Landau'a zakłada, że współczynnik lepkości modu Goldstone'a nie zależy od temperatury, wiadomo natomiast, iż w rzeczywistości taka zależność istnieje. Fakt ten ma decydujący wpływ na wyznaczone wartości częstości relaksacji modów kolektywnych (równania: 1.7 i 1.18), natomiast nie ma wpływu na otrzymane wartości inkrementów przenikalności elektrycznej. Ten sam efekt może tłumaczyć występujące różnice wartości współczynników krytycznych.

Wyznaczone wartości parametrów rozwinięcia gęstości energii swobodnej dla wszystkich badanych związków ciekłokrystalicznych przedstawia tabela 4.10.

Tabela 4.10 Wyznaczone wartości parametrów rozwinięcia gęstości energii swobodnej dla badanych substancji ciekłokrystalicznych w zakresie temperatur ferroelektrycznej fazy smektycznej  $C^*$  oraz w przejściu  $SmC^* - SmA^*$

Związek	$K_3 q^2 * 10^5$ (J/m <sup>3</sup> )	$q * 10^6$ (m <sup>-1</sup> )	$K_{33} * 10^{11}$ (N)	$\Delta\epsilon_G / \Delta\epsilon_S$ ( $T=T_C$ )	$\tau_G * 10^{-4} / \tau_S * 10^{-6}$ ( $T=T_C$ )
2F6T	2.10	11.77	1.27	401/1.16	2.2/6.0
3F6T(2,3F)	1.26	5.10	2.14	330/1.53	5.0/1.5
4F6T	-	7.84	-	-	-
4F6T(2,3F)	1.50	5.92	1.20	899/2.53	7.4/7.0
5F6T(2F)	1.21	4.82	1.73	479/1.23	78/1.6
7F6T(2',3'F)	0.34	3.00	4.75	315/30.24	6.4/30

Analizując współczynniki Landaua, zauważyć można, iż przejście  $SmA^* - SmC^*$  jest wyraźnie przejściem trójkrytycznym dla homologów  $n = 3-7$  (tabela 4.8). Wyjątkiem jest związek z najkrótszym fluorowanym ogonem (2F6T), gdzie obserwujemy przejście pierwszego rodzaju. Zachowanie takie wydaje się być związane z szerokością fazy  $SmA^*$ . Zakres fazy  $SmA^*$  dla związku 2F6T to zaledwie 3-4K.

Wartość modułu sprężystości określono z relacji (1.14) uzyskanej dla modu Goldstone'a, przy wykorzystaniu pomiarów temperaturowej zależności polaryzacji spontanicznej, kąta pochylenia molekuł i skoku struktury śrubowej.

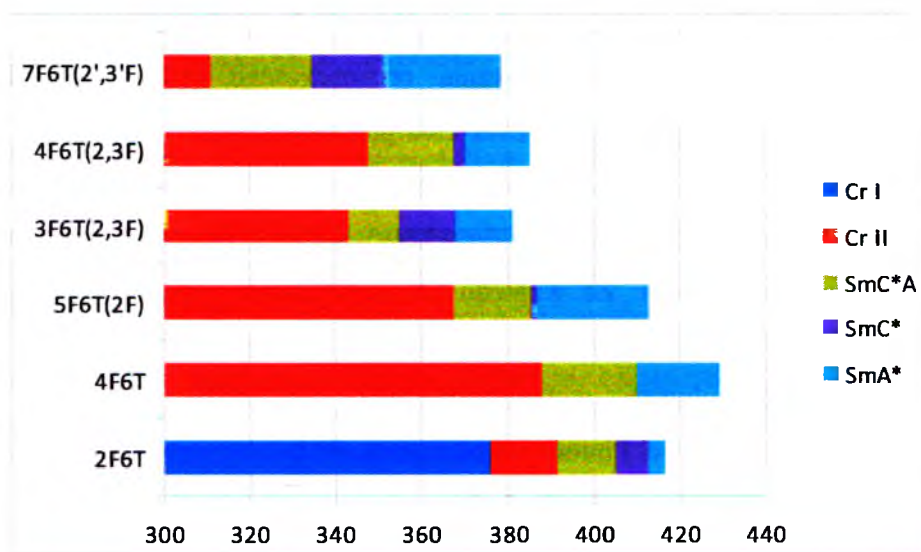
## **5. PODSUMOWANIE NAJWAŻNIEJSZYCH WYNIKÓW BADAŃ UJĘTYCH W PRACY**

Głównym celem prowadzonych badań było zweryfikowanie hipotezy o istnieniu fazy typu de Vries i poszukiwanie istotnych informacji na temat natury zjawisk zachodzących w pochyłonych fazach smektycznych ciekłych kryształów. Analiza uporządkowania orientacyjnego smektycznych ciekłych kryształów o własnościach antyferro- i ferroelektrycznych była oparta na wynikach uzyskanych metodami optycznymi, elektrooptycznymi oraz spektroskopii podczerwieni i spektroskopii dielektrycznej.

Dzięki temu, że badania przeprowadzono dla szeregu homologicznego można było dokonać oceny wpływu długości łańcucha alkilowego oraz wpływu podstawienia mezogenu na dynamikę molekuł. Określono szereg parametrów opisujących i charakteryzujących anizotropowe właściwości fizyczne badanych substancji.

W części eksperymentalnej pracy, dla sześciu substancji szeregu homologicznego przygotowano próbki o różnych orientacjach (planarnej, homeotropowej) i o różnej grubości. Dla próbek o orientacji planarnej zmierzono anizotropię dielektryczną, dwójłomność optyczną, współczynnik załamania, kąt pochylenia i polaryzację spontaniczną. Dla próbek o orientacji homeotropowej wykonano pomiary w podczerwieni. Badania rozpoczęto od obserwacji tekstur i na tej podstawie określono wstępne diagramy fazowe badanych substancji. Na podstawie pozostałych pomiarów uzupełniono szczegóły diagramów fazowych, zidentyfikowano fazy oraz uzyskano cenne informacje na temat charakteru przejść fazowych. (rysunek 5.1)

W ramach pracy wykonano badania optyczne i elektrooptyczne, wyznaczając: dwójłomność optyczną, długości skoku struktury śrubowej dla wszystkich badanych materiałów. Pomiary kąta pochylenia molekuł w warstwie smektycznej pozwoliły wyznaczyć temperaturę krytyczną przejścia pomiędzy fazą paraelektryczną i pochyłą fazą ferro- bądź antyferroelektryczną. Temperaturowa zależność badanej polaryzacji spontanicznej pozwoliła uzyskać komplementarne informacje do pomiarów kąta pochylenia. Wyznaczono temperaturę krytyczną, określano charakter przejścia i zidentyfikowano obserwowane fazy pochyłone.



Rysunek 5.1 Diagramy fazowe badanych substancji

Istotnym etapem pracy była analiza dynamiki molekuł w procesach kolektywnych i molekularnych. Dla badanych związków ciekłokrystalicznych zmierzono relaksację dielektryczną w szerokim zakresie niskich częstotliwości. Zaobserwowano cztery mody, wyznaczono dekrementy i czasy. Wyznaczono wielkości charakteryzujące ruchy kolektywne i ruchy molekularne. Poza charakterystycznym modem miękkim i modem molekularnym (reorientacją wokół osi krótkiej molekuły) w widmie dielektrycznym obserwowano silne mody Goldstone'a ferro-, ferri- i antyferroelektryczne. Zmiany odpowiedzi dielektrycznej pozwalały równocześnie określać temperatury przejść fazowych badanych substancji. Analizując wykresy odwrotności inkrementu dielektrycznego i częstości krytycznej, ustalano temperaturę przejścia  $T_C$  w pomiarach dielektrycznych. Uzyskane wyniki analizowano, posługując się formalizmem fenomenologicznego modelu Landau'a.

Wyniki pomiarów optycznych (temperaturowa zależność skoku helisy), elektrooptycznych (temperaturowych zależności polaryzacji spontanicznej i kąta pochylenia) oraz wyniki pomiarów relaksacji dielektrycznej pozwoliły wyznaczyć szereg parametrów rozwinięcia gęstości energii swobodnej i określić makroskopowe właściwości próbek ciekłokrystalicznych.

Zbadano uporządkowanie orientacyjne molekuł, wykorzystując metodę spektroskopii podczerwieni. Ta część badań obejmowała wykonanie pomiarów absorpcji pasm wybranych drgań normalnych, a następnie analizę ich zależności od temperatury dla próbek

o różnym sposobie uporządkowania, jak również poddanych działaniu pola magnetycznego. Wyznaczone zostały parametry uporządkowania orientacyjnego molekuł, parametr  $S$  określający uporządkowanie długich osi molekuł oraz parametr  $D$  określający dwuosiowość uporządkowania osi krótkich molekuł. Szczególnie istotne było wyznaczenie parametru dwuosiowości, gdyż jak się okazało, ma on decydujący wpływ na wartość spontanicznej polaryzacji w fazach pochyłonych. Ze względu na konieczność właściwego przypisania i interpretacji widm wibracyjnych molekuł wykonano modelowanie struktury molekuł i wyznaczono dla nich symulowane widma wibracyjne. Dla bardziej skomplikowanych układów poprawna analiza częstości i intensywności pasm nie byłaby możliwa bez symulacji. Do symulacji struktury zastosowano metodę funkcjonału gęstości (DFT) w dyfuzyjnej bazie funkcyjnej. Dla symulowanych struktur wyznaczono dodatkowo niektóre anizotropowe właściwości molekularne m.in. polaryzowalności i trwałe momenty dipolowe molekuł.

Ważny aspekt pracy stanowi analiza pomiarów grubości warstwy smektycznej wykonanych metodą rozpraszania rentgenowskiego. Pomiarzy te potwierdzają przynależność badanych związków do klasy smektyków typu de Vries. Na fakt ten wskazuje również niski parametr porządku w fazie  $SmA^*$  (rzędu 0.4 – 0.5) świadczący o znacznym pochyleniu molekuł w tej fazie.

Badania przedstawione w pracy dały możliwość wyznaczenia makroskopowych właściwości substancji ciekłokrystalicznych. Pozwoliły zidentyfikować i uzupełnić o dodatkowe fazy antyferroelektryczne diagramy fazowe. Badane związki posiadają pochyłone fazy smektyczne ferro- i antyferroelektryczne, które są bardzo obiecujące dla nowej generacji szybkich wyświetlaczy elektrooptycznych, a także różnych aplikacji związanych z przełącznikami optycznymi. Badane w ramach pracy materiały ciekłokrystaliczne wykazują duży odwrotny efekt piezoelektryczny (ELC), co jest typową cechą substancji posiadających fazę typu de Vries.

## SPIS RYSUNKÓW I TABEL

Rysunek 1.1 Schematyczne struktury ciekłych kryształów: a) smektycznych .....	11
Rysunek 1.2 a) Struktura fazy smektycznej SmA. Direktor $\mathbf{n}$ jest zorientowany równoległe do normalnej warstwy smektycznej $\mathbf{k}$ b) Struktura fazy smektycznej SmC. Direktor $\mathbf{n}$ jest nachylony w stosunku do normalnej warstwy smektycznej $\mathbf{k}$ pod kątem $\theta$ .....	14
Rysunek 1.3 Model spiralnych struktur faz ciekłokrystalicznych a) faza ferroelektryczna SmC* b) faza antyferroelektryczna SmC* <sub>A</sub> .....	16
Rysunek 1.4 Orientacja molekuly w molekularnym układzie współrzędnych .....	16
Rysunek 1.5 Schemat przedstawiający rozmieszczenie cząsteczek w przejściu z fazy SmA do fazy SmC w przypadku a) „klasycznego” smektyka SmA b) „devriesowskiego” smektyka SmA.....	19
Rysunek 1.6 Struktura helikoidalnej fazy SmC* .....	20
Rysunek 1.7 Rzut obrazu molekuł na płaszczyznę smektyczną. Zmiany położenia molekuł w kolejnych warstwach dla przytoczonej powyżej sekwencji faz: SmC* <sub>α</sub> , SmC*, SmC* <sub>β</sub> , SmC* <sub>γ</sub> , SmC* <sub>α</sub> .....	22
Rysunek 1.8 Lokalna struktura fazy SmC* <sub>A</sub> .....	22
Rysunek 1.9 Pętle histerezy elektrycznej w układach.....	23
Rysunek 1.10 Diagram Cole – Cole’a w układzie współrzędnych $\epsilon''(\epsilon')$ . Rzeczywista i urojona część przenikalności dielektrycznej .....	32
Rysunek 2.1 Rodzaje drgań grupy atomów w większych molekułach .....	37
Rysunek 2.2 Schemat dwuwiązkowego interferometru Michelsona.....	38
Rysunek 2.3 Schemat działania mikroskopu polaryzacyjnego.....	41
Rysunek 2.4 Schemat przełączania w elektrooptycznej komórce pomiarowej.....	43
Rysunek 2.5 Zmiana położenia osi optycznej podczas reorientacji molekuł polem elektrycznym .....	43
Rysunek 2.6 Przykładowy przebieg obserwowany na monitorze oscyloskopu podczas pomiaru polaryzacji spontanicznej metodą fali trójkątnej.....	44
Rysunek 2.7 Schemat aparatury pomiarowej .....	45
Rysunek 3.1 Ogólny wzór strukturalny badanych związków ciekłokrystalicznych .....	50
Rysunek 3.2 Schemat komórki pomiarowej.....	53
Rysunek 3.3 Schematyczny rozkład molekuł w orientacji homeotropowej (a) i uporządkowanie homogenicznie planarne dla fazy SmA (b).....	55
Rysunek 4.1 Widma molekuly 7F6T(2',3'F) w fazie izotropowej (czerwona linia) i w fazie smektycznej SmA* (czarna linia). Niebieskim kolorem zaznaczono widmo uzyskane z symulacji molekuly .....	57
Rysunek 4.2 Zależność absorbancji integralnej w funkcji temperatury dla związku 4F6T(2,3F) .....	58
Rysunek 4.3 Model molekuly 3F6T(2,3F). Atomy zaznaczone na niebiesko to atomy fluoru, atomy w kolorze czerwonym oznaczają tlen. Pozostałe to atomy węgla i wodoru. Symbol * - oznacza chiralny atom węgla.....	60
Rysunek 4.4 Widmo związku 7F6T(2',3'F) uzyskane z symulacji struktury molekularnej. Linia czarną zaznaczono pasmo prostopadłe a linią czerwoną pasmo równoległe.....	60
Rysunek 4.5 Wyznaczone parametry porządku: S ( □ ), D wyznaczony z drgania 820cm <sup>-1</sup> ...	62
Rysunek 4.6 Przebieg zmiany grubości warstw molekuly 4F6T (2,3F) .....	65
Rysunek 4.7 Zestawienie przebiegu zmiany grubości warstw smektycznych dla dwóch związków z podstawionymi fluorami w łańcuchu alkilowym .....	67



Rysunek 4.8 Refleks (100) w fazie $\text{SmC}^*$ . Ciągła linia to dopasowanie refleksu funkcją Lorentza. Kąt Bragga $2\theta$ odpowiada grubości warstwy 3,13nm .....	68
Rysunek 4.9 Temperaturowa zależność grubości warstwy smektycznej $d$ dla związku 7F6T(2',3'F) i 5F6T(2F).....	69
Rysunek 4.10 Odległości między warstwami smektycznymi badanych związków wyznaczone z pomiarów rentgenowskich .....	69
Rysunek 4.11 Zależność grubości warstwy smektycznej od długości fluorowanego łańcucha $n$ .....	70
Rysunek 4.12 Odległości między warstwami smektycznymi wyznaczone z pomiarów SAXS. Związki o identycznej długości łańcucha, różniące się miejscem podstawienia fluoru w mezogenie. Wykres zaczerpnięty z pracy [77] .....	70
Rysunek 4.13 Temperaturowa zależność względnej grubości warstwy $d/d_{AC}$ .....	71
Rysunek 4.14 Tekstury związku 7F6T(2',3'F) a) faza $\text{SmA}^*$ w dolnym zakresie temperatur (354K) b) faza $\text{SmA}^*$ (355K) .....	74
Rysunek 4.15 Wzrost domen w fazie $\text{SmA}^*$ z fazy izotropowej. Widoczna anizotropia wzrostu (związek 4F6T(2,3F)) a)temperatura 385K b)386K .....	74
Rysunek 4.16 a, b, c Tekstura wachlarzowa w przejściu z fazy $\text{SmC}^*$ do fazy $\text{SmA}^*$ (352K) dla związku 7F6T(2',3'F) przy zmiennym napięciu a) 0V, b) 2V, c)10V. Zmiana dwójłomności optycznej próbki pod wpływem przyłożonego napięcia .....	75
Rysunek 4.17 a, b, c Typowa wachlarzowa tekstura fazy $\text{SmA}^*$ (354K) .....	76
Rysunek 4.18 Tekstura fazy $\text{SmA}^*$ dla związku 5F6T(2F) w temperaturze 350K.....	76
Rysunek 4.19 Wachlarzowa tekstura chiralnej antyferroelektrycznej fazy $\text{SmC}^*_A$ związku 5F6T(2F) a)temperatura 362K b)377K.....	77
Rysunek 4.20 Tekstura ferroelektrycznej fazy $\text{SmC}^*$ związku 5F6T(2F) w temperaturze 387K .....	77
Rysunek 4.21 Widmo transmisyjne światła białego (a) oraz dopasowanie punktów pomiarowych funkcją w temperaturach odpowiadających fazom $\text{SmA}$ i $\text{SmC}^*$ (b).....	78
Rysunek 4.22 Temperaturowa zależność dwójłomności optycznej $\Delta n$ dla związku 3F6T(2,3F) (a) i 5F6T(2F) (b). Dwójłomność mierzona bez obecności pola elektrycznego oznaczono ( $\circ$ ) a dwójłomność mierzona w obecności pola elektrycznego oznaczono ( $\square$ ) .....	79
Rysunek 4.23 Dwójłomności $\Delta n$ wyznaczone w obecności pola elektrycznego dla badanych związków .....	80
Rysunek 4.24 Parametr porządku $S$ wyznaczony na podstawie pomiarów optycznych dla związku 7F6T(2',3'F) .....	84
Rysunek 4.25 Prądy depolaryzacji przepływające przez próbkę ciekłokrystaliczną (a) oraz zależność spontanicznej polaryzacji (b) od temperatury dla związku 5F6T(2F).....	85
Rysunek 4.26 Zmiany polaryzacji spontanicznej w funkcji temperatury zredukowanej dla a) badanych związków w fazie $\text{SmC}^*$ i $\text{SmC}^*_A$ b) związków prezentowanych w publikacji [77] .....	86
Rysunek 4.27 Zmiany molekularnego kąta pochylenia oraz kąta pochylenia molekuł wyznaczonego z pomiarów optycznych w funkcji temperatury dla związku 5F6T(2F) .....	89
Rysunek 4.28 Zmiany optycznego kąta pochylenia w funkcji temperatury zredukowanej dla badanych związków (a), dane zaczerpnięte z publikacji [77](b).....	90
Rysunek 4.29 Zmiany optycznego kąta pochylenia w funkcji temperatury dla związku 7F6T(2',3'F). Grubość celki około 7,1 $\mu\text{m}$ . Pomiar wykonany dla różnych pól elektrycznych. ....	92
Rysunek 4.30 Temperaturowa zależność odwrotności współczynnika $e$ .....	93
Rysunek 4.31 Zależność spontanicznej polaryzacji od kąta pochylenia molekuł dla badanych związków .....	94

Rysunek 4.32 Zestawienie temperaturowego przebiegu parametru porządku D, spontanicznej polaryzacji P i kąta pochylenia molekuł $\theta$ dla związków 2F6T, 4F6T(2,3F) .....	98
Rysunek 4.33 a) Wyniki pomiarów dielektrycznych przedstawiane w postaci zależności dyspersji i absorpcji dielektrycznej od częstotliwości pola mierzącego oraz pochodna części rzeczywistej. b) Przykładowa krzywa relaksacyjna dla temperatury 370K w przejściu z fazy SmA* do SmC* wraz z odpowiednim dopasowaniem.....	100
Rysunek 4.34 Widma pochodnej rzeczywistej części przenikalności elektrycznej dla różnych temperatur (a) w fazie paraelektrycznej SmA* i (b) w fazie ferroelektrycznej SmC* dla związku 7F6T (2',3'F). Napięcie mierzące 0.5V, napięcie pola podkładu 6V .....	101
Rysunek 4.35 Trójwymiarowy wykres $\epsilon''$ dla substancji 7F6T(2',3'F) .....	101
Rysunek 4.36 Widmo dielektryczne związku 5F6T(2F) z widocznym, charakterystycznym w fazie SmC* modem Goldstone (a) i modem miękkim w fazie SmA* (b) .....	102
Rysunek 4.37 Wykresy inkrementów dielektrycznych i czasów relaksacji dla próbki 7F6T(2',3'F) .....	103
Rysunek 4.38 Temperaturowe zależności inkrementów przenikalności elektrycznych $\Delta\epsilon_G$ i $\Delta\epsilon_S$ oraz czasów korelacji obydwu modów $\tau_G$ i $\tau_S$ , uzyskane dla próbki 4F6T(2,3F) .....	105
Rysunek 4.39 Temperaturowa zależności inkrementu przenikalności elektrycznej $\Delta\epsilon$ i czasu relaksacji $\tau$ (a) oraz odwrotności tych wielkości (b) dla modu miękkiego w pobliżu przejścia fazowego SmC*-SmA* dla związku 7F6T(2',3'F). .....	105
Rysunek 4.40 Temperaturowa zależności odwrotności inkrementów dielektrycznych dla różnych napięć przykładanych do próbki 5F6T(2F) .....	107
Rysunek 4.41 Temperaturowa zależność inkrementów dielektrycznych dla różnych napięć przykładanych do próbki 3F6T(2,3F).....	107
Rysunek 4.42 Temperaturowe zależności pochodnej rzeczywistej składowej przenikalności elektrycznej dla 5F6T(2F) w procesie chłodzenia.....	108
Rysunek 4.43 Temperaturowe zależności inkrementów dielektrycznych uzyskanych dla napięć 9V, 3V i 0V dla związku 3F6T(2,3F) .....	109
Rysunek 4.44 Spektrum dielektryczne uzyskane przy różnych polach podkładu w temperaturze 385K dla związku 5F6T(2F).....	110
Rysunek 4.45 Temperaturowa zależność wektora falowego helisy dla badanych substancji	111
Rysunek 4.46 Zachowanie modu miękkiego w temperaturze przejścia dla 7F6T(2',3'F).....	112
Rysunek 5.1 Diagramy fazowe badanych substancji .....	116

Tabela 1.1 Przykładowe fazy smektyczne w typowych próbkach LC. Gwiazdka przy symbolu danej fazy oznacza fazę chiralną. (1/3) i (1/4) oznaczają wektory falowe komórki elementarnej .....

Tabela 2.1 Charakterystyka parametrów porządku. Dolne indeksy oznaczają osie układu molekularnego, zaś indeksy górne oznaczają osie w układzie laboratoryjnym .....	40
Tabela 3.1 Skrót związku i jego masa molowa, wzór strukturalny oraz temperatury i entalpie przejść fazowych badanych związków.....	51
Tabela 4.1 Momenty dipolowe.....	59
Tabela 4.2 Momenty dipolowe, polaryzowalności oraz długość fluorowanego ogona. Wielkości otrzymane z symulacji badanych związków .....	59
Tabela 4.3 Niektóre charakterystyczne pasma pochodzących od drgań często spotykanych wiązań w badanych związkach.....	61
Tabela 4.4 Wielkości charakterystyczne dla fazy typu de Vries .....	72
Tabela 4.5 Uzyskane maksymalne wartości dwójłomności optycznej i kąta pochylenia dla badanych związków.....	80

Tabela 4.6 Składowe i anizotropie polaryzowalności, wielkość stosunku anizotropii polaryzowalności $\Delta\alpha$ do polaryzowalności $\alpha$ oraz parametr porządku $S$ wyznaczony z równania 4.11 i wyznaczony metodą spektroskopii podczerwieni.....	83
Tabela 4.7 Wartości polaryzacji i parametry dopasowanej krzywej teoretycznej dla badanych związków .....	88
Tabela 4.8 Wartości współczynników Landaua .....	95
Tabela 4.9 Wartości wykładników krytycznych $\gamma$ otrzymane po dopasowaniu funkcją .....	106
Tabela 4.10 Wyznaczone wartości parametrów rozwinięcia gęstości energii swobodnej dla badanych substancji ciekłokrystalicznych w zakresie temperatur ferroelektrycznej fazy smektycznej $C^*$ oraz w przejściu $SmC^* - SmA^*$ .....	114

## BIBLIOGRAFIA

- 1 F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.*, **9**, 421, (1888)
- 2 G. Friedel, *Ann. Phys. (Fr.)*, **18**, 272, (1922)
- 3 M. de Broglie, E. Friedel, X-ray diffraction by smectic materials, *Compt. Rend.* **176**, 738 – 740, (1923)
- 4 T. Slukin, D. A. Dunmur, H. Stegemeyer, *Crystals That Flow: Classic Papers from the History of Liquid Crystals*, Taylor and Francis, London, 2004.
- 5 S. Garoff, R. B. Meyer, *Phys. Rev. Lett.*, **38**, 848, (1977)
- 6 M. Baron, *Pure Appl. Chem.*, **73**, 845, (2001)
- 7 R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, P. Keller, *J. Phys. Lett. (Fr.)*, **36**, L69, (1975)
- 8 Z. Q. Liu, B. K. McCoy, S. T. Wang, R. Pindak, W. Caliebe, P. Barois, P. Fernandes, H. T. Nguyen, C. S. Hsu, Shun Wang, and C. C. Huang, *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 077802 (2007)
- 9 A. Fukuda, Y. Takanishi, T. Isozaki, K. Ishikawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, **4**, 997 (1994)
- 10 P. Cluzeau, H. T. Nguyen, C. Destroade, N. Isaert, P. Barois, A. Babeau, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **260**, 69 (1995)
- 11 J. Hou, J. Schacht, F. Gießelmann, P. Zugenmaier, *Liq. Cryst.*, **22**, 401 (1997)
- 12 Y. Takanishi, K. Hiraoka, V. Agrawal, H. Takezoe, A. Fukuda, M. Matsushita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 2023 (1991)
- 13 J. P. F. Lagerwall, F. Gießelmann, *The experimental study of phases and phase transitions in antiferroelectric liquid crystals*, in: W. Kuczyński (Ed.) *Chiral Liquid Crystals*, Polish Academy of Sciences, Poznań (2005)
- 14 R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, P. Keller, *J. Phys. (Paris) Lett.*, **36**, 1 (1975)
- 15 A. de Vries, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **49**, 179 (1979)
- 16 L. A. Beresnev, L. M. Blinov, V. A. Baikalov, E. P. Pozhidaev, G. V. Purvanetskas and A. I. Pavluchenko, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **89**, 327 (1982)
- 17 A. de Vries, *J. Chem. Phys.* **71**, 25 (1979)
- 18 Yu. P. Panarin, V. Panov, O. E. Kalinovskaya and J. K. Vij, *J. Mater. Chem.*, **9**, 2967 (1999)
- 19 F. Gießelmann, P. Zugenmaier, I. Dierking, S. T. Lagerwall, B. Stebler, M. Kaspar, V. Hamplova, and M. Glogarova, *Phys. Rev. E*, **60**, 598 (1999)
- 20 M. S. Spector, P. A. Heiney, J. Naciri, B. T. Weslowski, D. B. Holt and R. Shashidhar, *Phys. Rev. E*, **61**, 1579, (2000)
- 21 J. V. Selinger, P. J. Collings and R. Shashidhar, *Phys. Rev. E*, **64**, 061705 (2001)
- 22 N. A. Clark, T. Bellini, R.-F. Shao, D. Coleman, S. Bardon, D. R. Link, J. E. MacLennan, X.-H. Chen, M. D. Wand, D. M. Walba, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4097 (2002)
- 23 S. Diele, P. Brand, H. Sackmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **16**, 105–116, (1972)
- 24 R. Bartolino, J. Doucet, G. Durand, *Ann. Phys.*, **3**, 389–395, (1978)
- 25 A. de Vries, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **11**, 361–383, (1970)
- 26 A. De Vries, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **41**, 27 (1977)
- A. de Vries, A. Ekachai, and N. Spielberg, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **49**, 143 (1979)
- A. de Vries, *J. Chem. Phys.*, **71**, 25 (1979)
- 27 J. V. Selinger, P. J. Collings and R. Shashidhar, *Phys. Rev. E*, **64**, 061705 (2001)
- 28 Y. P. Panarin, V. Panov, O. Kalinovskaya, and J. K. Vij, *J. Mater. Chem.*, **9**, 2967 (1999)
- N. A. Clark, T. Bellini, R. Shao, D. Coleman, S. Bardon, D. R. Link, J. E. MacLennan, X. H. Chen, M. D. Wand, D. M. Walba, P. Rudquist, and S. T. Lagerwall, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 4097 (2002)

- 29 R. Janoschek (ed.), *Chirality - From Weak Bosons to the  $\alpha$ -Helix*, Springer - Verlag, Berlin, (1991)
- 30 On the smectic C phase of liquid crystals. R. B. Meyer, presented at the 5<sup>th</sup> International Liquid Crystal Conference, Stockholm, Sweden, (1974)
- 31 S. T. Lagerwall, *Handbook of Liquid Crystals*, 2B, Wiley - VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto (1998)
- 32 A. Fukuda, Y. Takanishi, T. Isozaki, K. Ishikawa, and H. Takezoe., *J. Mater. Chem.*, **4**, 997 (1994)
- 33 M. Yamashita, *Ferroelectrics*, **181**, 201 (1996)
- 34 H. Orihara and Y. Ishibashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L1 15 (1990)
- 35 B. Zeks, R. Blinc and M. Cepic, *Ferroelectrics*, **122**, 221 (1991)
- 36 M. A. Osipov, A. Fukuda and H. Hakoi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **402**, 9, (2003)
- 37 A. V. Emelyanenko and M. A. Osipov, *Phys. Rev. E*, **68**, 051703 (2003); A. V. Emelyanenko, A. Fukuda and J. K Vij, *Phys. Rev E*, **74**, 011705 (2006)
- 38 A.D.L. Chandani, E. Górecka, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, *Jap. J. Appl. Phys.* **28**, L1265 (1989)
- 39 H. Takezoe, J. Lee, A.D.L. Chandani, E. Górecka, Y. Ouchi, A. Fukuda, *Ferroelectrics*, **114**, 187 (1991)
- 40 B. Zeks, M. Cepic, *Liquid Crystals.*, **14**, 445 (1993)
- 41 M. Skarabot, M. Cepic, B. Zeks, R. Blinc, G. Heppke, A.V. Kityk, and I. Musevic. *Phys. Rev. E*, **58**, p. 575 (1998)
- 42 A.D.L. Chandani, K. Itoh, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 1122 (1990)
- 43 B. Žekš, M. Čepič, *Liq. Cryst.*, **14**, 445 (1993)
- 44 R. Blinc, B. Žekš, *Phys. Rev. A*, **18**, 740 (1978)
- 45 A. Levstik, T. Carlsson, C. Filipič, I. Levstic, B. Žekš, *Phys. Rev. A*, **35**, 3527 (1987)
- 46 T. Carlsson, B. Žekš, C. Filipič, A. Levstik, *Phys. Rev. A*, **42**, 877 (1990)
- 47 T. Isozaki, T. Fujikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, T. Hagiwara, Yo. Suzuki, I. Kawamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L1435 (1992)
- 48 M. Yamashita and S. Miyazima, *Ferroelectrics*, **148**, 1 (1993)
- 49 P. Mach, R. Pindak, A.-M. Levelut, P. Barois, H.T. Nguyen, C.C. Huang, L. Furenliid. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 1015 (1998)
- 50 M. Cepic, B. Zeks, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **263**, 61 (1995)
- 51 R.B. Mayer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **40**, 33 (1977)
- 52 R. Blinc, Models for phase transitions in ferroelectric liquid crystals: theory and experimental results w *Phase Ttransitions* in Liquid Crystals, Plenum Press, New York (1992)
- 53 Chelkowski A., *Fizyka dielektryków*, PWN, Warszawa (1993)
- 54 J.M. Janik, *Fizyka chemiczna*, PWN, Warszawa (1989)
- 55 K. Hiraoka, A. Taguchi, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 103 (1990)
- 56 K. Hiraoka, H. Takezoe, A. Fukuda, *Ferroelectrics*, **147**, 13 (1993)
- 57 T. Isozaki, T. Fujikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, T. Hagiwara, Y. Suzuki, I. Kawamura, *Phys. Rev. B*, **48**, 13439 (1993)
- 58 M. Buivydas, F. Gouda, S.T. Lagerwall, B. Stebler, *Liq. Cryst.*, **18**, 879 (1995)
- 59 S. Merino, M.R. de la Fuente, Y. Gonzalez, M.A. Perez Jubindo, J.A. Puertolas, *Phys. Rev. E*, **54**, 5169 (1996)
- 60 Y.P. Panarin, O. Kalinovskaya, J.K. Vij, *Appl. Phys. Lett.*, **72** 1667 (1998)



- 61 S. Garoff, R. B. Meyer, *Phys. Rev. Lett.*, **38**, 848, (1977)
- 62 S. Garoff, R. B. Meyer, *Phys. Rev. A*, **19**, 338, (1979)
- 63 Ch. Bahr, G. Heppke, *Phys. Rev. A*, **37**, 3179, (1988)
- 64 Z. Kęcki, *Podstawy spektroskopii molekularnej*, PWN, Warszawa (1992)
- 65 W. Zieliński, A. Rajca, *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*, WNT Warszawa (2000)
- 66 D. Dunmur and K. Toriyama, in *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 2A, (1998)
- 67 D.A. Balzarini, *Phys. Rev. Lett.*, **25**, 914 (1970)
- 68 I. Haller, H.A. Huggines, M.J. Freiser, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **16**, 53 (1972)
- 69 J.W. Goodby, R. Blinc, N.A. Clark, S.T. Lagerwall, M.A. Osipov, S.A. Pikin, T. Sakurai, K. Yashino, B. Žekš, *Ferroelectric liquid crystals*, Principles, properties and applications, (1991)
- 71 H. Mailer, K. L. Likins, T. R. Taylor, J. L. Fergason, *Appl. Phys. Lett.*, **18**, 105 (1971)
- 72 A. Adamczyk, Z. Strugalski, „Ciekłe kryształy”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne Warszawa (1976)
- 73 K. Miyasato, S. Abe, H. Takezoe, A. Fukuda, E. Kuze, *Jap. J. Appl. Phys.*, **27**, L661 (1983)
- 74 H. Takezoe Characterization of ferroelectric liquid crystals by different physical methods, Tutorials, The 7<sup>th</sup> Int. Conference on Liquid Crystals, Darmstadt 1999
- 75 W. Drzewiński, K. Czapryński, R. Dąbrowski, M. Neubert, *Biul. WAT*, **47**, Nr 7-8, 53 (1998)
- 76 P. Kula, R. Dąbrowski and M. Tykarska, *Phase Transitions*, **80**, 6–7, 771–780, (2007)
- 77 W. Piecek, P. Kula, Z. Raszewski, P. Perkowski, P. Morowiak, J. Kędziński, R. Dąbrowski, X. Sun, *Ferroelectrics*, **365**, 78–87, (2008)
- 78 A. A. Sigarev, J. K. Vij, Yu. P. Panarin, P. Rudquist, S. T. Lagerwall, G. Heppke, *Liquid Crystals*, **30**, 149, (2003)
- 79 A. A. Sigarev, J. K. Vij, Yu. P. Panarin, J. W. Goodby, *Ferroelectrics*, **245**, 27, (2000)
- 80 A. A. Sigarev, J. K. Vij, A. Fukuda, B. Jin, Y. Takanishi, *Ferroelectrics*, **311**, 97, (2004)
- 81 A. A. Sigarev, J. K. Vij, A. W. Hall, S. Cowling, J. W. Goodby, *Ferroelectrics*, **343**, 167, (2006)
- 82 A.D. Becke, *Phys Rev A*, **38**, 3098–3100, (1988)
- 83 MJ Frisch, GW Trucks, HB Schlegel, GE Scuseria, MA Robb, JR Cheeseman, VG Zakrzewski, JA Montgomery, RE Stratman, JC Burant, S Dapprich, JM Millam, AD Daniels, KN Kudin, MC Strain, O Farkas, J Tomasi, V Barone, M Cossi, R Cammi, B Mennucci, C Pomelli, C Adamo, S Clifford, J Ochterski, GA Petersson, PY Ayala, Q Cui, K Morokuma, DK Malick, AD Rabuck, K Raghavachari, JB Foresman, Cioslowski J, Ortiz JV, Baboul AG, Stefanov BB, Liu C, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi, I, Gomperts R, Martin RL, Fox DJ, Keith T, Al-Laham MA, Peng CY, Nanayakkara A, Gonzalez C, Challacombe M, Gill PMW, Johnson BG, Chen W, Wong MW, Andres JL, Gonzales C, Head-Gordon M, Replogle ES, Pople JA (1998) Gaussian 98. Gaussian, Pittsburgh Pa.
- 84 A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648–5652, (1993)
- 85 C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37**, 785–789, (1988)
- 86 K. Burke, J. P. Perdew, Y. Wang, Ed. J. F. Dobson, G. Vignale, and M. P. Das , Plenum, (1998)
- 87 R.G. Parr, W. Yang, 1st edn. Oxford University Press, New York, pp 142–197 (1989)
- 88 A. de Vries, *J. Chern. Phys.*, **71**, 25, (1979)
- 89 A. de Vries, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **41**, 27, (1977)



- 90 A. de Vries, A. Ekachai, and N. Spielberg, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **49**, 143, (1979)
- 91 A. de Vries, in *Advances in Liquid Crystal Research and Applications*, edited by L. Bata, Pergamon Press, Oxford, (1980)
- 92 A. J. Leadbetter and E. K. Norris, *Mol. Phys.*, **38**, 669 (1979)
- 93 A. Zidanšek, S. Kralj, R. Repnik, G. Lahajnar, M. Rappolt, H. Amenitsch, and S. Bernstorff, *J. Phys. Condens. Matter* **12**, A431 (2000)
- 94 J.P.F. Lagerwall, F. Giesselmann, *Chem. Phys. Chem.*, **7**, 20–45, (2006)
- 95 Ewa Hylewska, Antoni Kocot, Katarzyna Merkel, Roman Wrzalik, *Phase Transitions*, (2012)
- 96 I. G. Chistyakov, *Kristallografiya*, **8**, 123 (in Russian), (1963)
- 97 I. Dierking, C. Russell, *Physica B*, **325**, 281, (2003)
- 98 K. Morawietz, D. Demus, *Cryst. Res. Technol.*, **22**, 1391, (1987)
- 99 G. Friedel, F. Grandjean, *Bull. Soc. Fr. Miner.*, **33**, 192, (1910)
- 100 G. Friedel, F. Grandjean, *Bull. Soc. Fr. Miner.*, **33**, 409, (1910)
- 101 M. Kleman, *Points, Lines and Walls*, John Wiley & Sons, Chichester, (1983)
- 102 Y. Bouligand, *J. Phys. (Fr.)*, **33**, 525, (1972)
- 103 Ingo Dierking, *Textures of Liquid Crystals*
- 104 E. Dzik, J. Mieczkowski, E. Górecka, and D. Pocięcha, *Journal of Materials Chemistry* **15**, 1255–1262 (2005)
- 105 Z. Raszewski, J. Kędzierski, and P. Perkowski, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **328**, 85 (1997)
- 106 C. C. Huang and J. M. Viner, *Phys. Rev. A* **25**, 3385 (1982)
- 107 R. J. Birgeneau, C. W. Garland, A. R. Kortan, J. D. Litster, M. Meichle, B. M. Ocko, C. Rosenblatt, L. Y. Yu, and J. Goodby, *Phys. Rev. A* **27**, 1251 (1983)
- 108 K.Hiraoka, H.Takezoe, A.Fukuda, *Ferroelectrics*, **147**, 13 (1993)
- 109 Y.P.Panarin, O.Kalinovskaya, J.K.Vij, *Liq.Cryst.*, **25**, 241 (1998)
- 110 S.Wróbel, Frequency domain dielectric spectroscopy w W.Haase, S.Wróbel, Relaxation Phenomena, *Liquid Crystals*, Magnetic Systems, Polymers, High-Tc Superconductors, Springer 2003
- 111 M.Buivydas, F.Gouda, S.T.Lagerwall, B.Stebler, *Liq.Cryst.* **18**, 879 (1995)
- 112 K.Hiraoka, H.Takezoe, A.Fukuda, *Ferroelectrics*, **147**, 13 (1993)
- 113 J.M.Yeomans, *Statistical Mechanics of Phase Transitions*, (1992)
- 114 A.Kocot, R.Wrzalik, J.K.Vij, M.Brehmer, R.Zentel, *Phys.Rev.B*, **50**, 16346 (1994)
- 115 S. Bezner, M. Krueger, V. Hamplová, M. Glogarová and F. Giesselmann, *J. Chem. Phys.*, **126**, 054902 (2007)

